

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение  
высшего образования  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Политехнический

Институт

Теплотехники и гидрогазодинамики

Кафедра

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

В.А. Кулагин

подпись

инициалы, фамилия

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

«Технология получения и использования бинарных топливных систем»

тема

Направление подготовки 13.04.01 «Теплоэнергетика и теплотехника»

Магистерская программа 13.04.01.01 «Энергетика теплотехнологий»

Научный  
руководитель

подпись, дата

проф., д-р техн. наук

должность, ученая степень

/М. П. Баранова/

инициалы, фамилия

Выпускник

подпись, дата

/О. А. Хомушку/

инициалы, фамилия

Рецензент

подпись, дата

ст. науч. сотр

должность, ученая степень

/И. Г. Судакова/

инициалы, фамилия

Красноярск 2017

Продолжение титульного листа магистерской диссертации по теме  
«Технология получения и использования бинарных топливных систем»

Консультанты по  
разделам:

наименование раздела	подпись, дата	инициалы, фамилия	
наименование раздела	подпись, дата	инициалы, фамилия	
наименование раздела	подпись, дата	инициалы, фамилия	
наименование раздела	подпись, дата	инициалы, фамилия	
наименование раздела	подпись, дата	инициалы, фамилия	
наименование раздела	подпись, дата	инициалы, фамилия	

Нормоконтролер  
подпись, дата

инициалы, фамилия

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение  
высшего образования  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Политехнический

Институт

Теплотехники и гидрогазодинамики

Кафедра

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

В.А. Кулагин

подпись

инициалы, фамилия

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

«Технология получения и использования бинарных топливных систем»

наименование темы

13.04.01. «Теплоэнергетика и теплотехника»

код и наименование направления

13.04.01.01 «Энергетика теплотехнологий»

код и наименование магистерской программы

Научный  
руководитель

подпись, дата

проф., д-р техн.наук

должность, ученая степень

/М. П. Баранова/

инициалы, фамилия

Выпускник

подпись, дата

/О. А. Хомушку/

инициалы, фамилия

Рецензент

подпись, дата

ст. науч. сотр

должность, ученая степень

/И. Г. Судакова/

инициалы, фамилия

Консультанты:

наименование раздела

подпись, дата

инициалы, фамилия

наименование раздела

подпись, дата

инициалы, фамилия

Нормоконтролер

подпись, дата

инициалы, фамилия

Красноярск 2017

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА .....	7
1.1. Анализ формирования технологических свойств компаундных и бинарных топливных систем .....	7
1.1.1. Технологические особенности получения компаундных топливных систем.....	7
1.1.2. Образование бинарных топливных систем.....	11
1.1.3. Влияние физико-химических характеристик на свойства компаундных и бинарных топливных систем.....	19
1.2. Технология получения, хранения, использования и транспортирования компаундных и бинарных систем.....	31
1.2.1. Технологии приготовления водоугольных суспензий.....	31
1.2.2. Гидротранспортирование водоугольных суспензий по трубопроводу.....	40
1.2.3. Технология сжигания водоугольного топлива.....	43
1.2.4. Критерии экоэффективности использования бинарных топливных систем.....	48
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКОЕ И ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	57
2.1. Характеристика исходного сырья .....	57
2.2. Методика получения водоугольной суспензии .....	58
2.3. Определение реологических характеристик суспензий.....	60
ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ И ПОЛУЧЕНИЕ ВУС.....	63
3.1. Получение стабильных водоугольных суспензий .....	63
3.2. Получение ВУС с необходимыми реологическими характеристиками для гидротранспорта.....	74
3.3. Сжигание ВУС в теплогенераторах малой мощности .....	78
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	87
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	88

## Введение

Достаточное по ресурсам и доступное по стоимости энергообеспечение является основой функционирования общественного производства, предпосылкой и определяющим фактором экономического роста. В истории развития мировой экономики четко прослеживается взаимосвязь развития энергетической базы и научно-технического прогресса. На каждом этапе своего исторического развития общество в состоянии использовать лишь те ресурсы, для потребления которых созданы необходимые технические средства. При этом вклад тех или иных ресурсов в общее энергопотребление увеличивается постепенно, по мере создания необходимой инфраструктуры в сферах их добычи, транспорта, переработки, распределения и конечного потребления. Это обуславливает значительную инерционность перехода энергетического хозяйства в целом и отдельных его составляющих с одного вида энергетических ресурсов на другой более экологически чистый. Поэтому в последнее время актуальность темы обусловлена проблемой модернизации производственных процессов в плане энергоэффективности, экологической и производственной безопасности как стратегического направления на современном этапе развития экономики страны.

Одной из наиболее крупных областей использования энергоресурсов сегодня является транспорт, на долю которого приходится около 29% общего конечного потребления всех энергетических ресурсов.

В создании экологически чистых и экономически обоснованных гидротранспортных топливно-энергетических комплексов на основе использования водоугольных суспензий позволит повысить долю угля в топливно-энергетическом балансе многих стран, что обеспечит повышение их энергетической безопасности.

В настоящее время существует необходимость создания и развития новых направлений в получении топлив заданного качества с использованием вторичных ресурсов. Причем это топливо должно быть максимально

экологически чистым. Одной из проблем в этом направлении является эффективное компаундирование моторных и котельно-печных топлив на основе нефтепродуктов и возобновляемых источников сырья без использования «экзотических» стабилизационных добавок и экстремальных технологических приемов. Производство моторных (карбюраторных, дизельных, реактивных) и котельных топлив на базе традиционных нефтепродуктов и возобновляемых кислородсодержащих ресурсов в значительной мере затруднено недостаточным уровнем теоретической проработки процессов их компаундирования. Отсутствует системный подход к решению данной проблемы.

Объект исследования – бинарные и компаундные топливные системы. Предмет исследования – технологии получения, хранения, использования и транспортирования бинарных и компаундных систем.

Актуальность проблемы, важность ее решения определили выбор темы дипломной работы, и послужила основанием для определения цели и задачи данного исследования. Целью работы является разработка теоретических основ и технологических решений получения, использования и транспорта компаундных и бинарных топливных систем с использованием вторичных ресурсов. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи: получение стабильных бинарных топливных систем, получение водоугольных суспензий с необходимыми реологическими характеристиками для гидротранспорта, изучение сжигания ВУС в теплоносителях малой мощности.

## **ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА**

### **1.1. Анализ формирования технологических свойств компаундных и бинарных топливных систем**

#### **1.1.1. Технологические особенности получения компаундных топливных систем**

Среди товарных нефтепродуктов более 50% в настоящее время составляют моторные топлива. Ежегодно в мире потребляются около 1,5 млрд. т моторных топлив, сжигаемых в сотнях миллионов двигателей внутреннего сгорания (ДВС), установленных в автомобильных, железнодорожных и авиационных транспортных машинах, речных и морских судах, сельскохозяйственной, строительной и военной технике и т.д. В настоящее время (и в перспективе) возможности для удовлетворения потребностей в горюче смазочных материалах (ГСМ) за счет увеличения объемов нефтепереработки практически исчерпаны. Углубление и химизация переработки нефти не позволяет полностью решить проблему обеспечения народного хозяйства ГСМ. Для преодоления несоответствия между потребностями в ГСМ и возможностями нефтепереработки необходимы совместные усилия, производителей ГСМ, ДВС, а также их потребителей. Для решения этой актуальной проблемы применимы следующие три направления сбалансированного развития производства ГСМ и ДВС и их потребления:

##### **1. Увеличение ресурсов ГСМ путем [1]:**

- углубления и химизации переработки нефти;
- оптимизации качества ГСМ.

##### **2. Снижение расхода ГСМ в ДВС путем [2, 3]:**

- дизелизации автомобильного парка;
- конструктивного усовершенствования ДВС и транспортной техники;
- экономической эксплуатации ДВС, техники и рациональным

применением ГМС.

### 3. Применение альтернативных топлив [4]:

- газообразные углеводородные топлива и водород;
- топливо из углей, сланцев и других нефтяных горючих ископаемых;
- кислородсодержащие топлива и их компоненты [5] (спирты, эфиры и др.).

Под качеством горюче смазочных материалов понимается совокупность свойств, обуславливающих их пригодность для использования по функциональному назначению [6]. Всю совокупность свойств ГСМ, определяющих их качество, можно разделить на три группы: физико-химические, эксплуатационные, технические.

К физико-химическим относятся свойства, характеризующие состояние ГМС и их состав (плотность, вязкость, теплоемкость, элементный, фракционный и групповой углеводородный составы и т.д.). Эти методы позволяют косвенно судить о том или ином эксплуатационном свойстве. В частности, по фракционному составу судят о пусковых свойствах бензинов, по плотности реактивного топлива о дальности полета и т.д.

Эксплуатационные свойства ГМС призваны обеспечить надежность и экономичность эксплуатации двигателей, машин и механизмов, характеризуют полезный эффект от их использования по назначению и определяют область их применения (испаряемость, горючесть, воспламеняемость, детонационная стойкость, прокачиваемость, склонность к образованию смолоподобных отложений и т.д.).

Технические свойства ГМС проявляются в процессах хранения, транспортировки и длительной эксплуатации (по сути предопределяющие и экологическое воздействие). К ним относятся:

- физическая и химическая стабильность, биологическая стойкость;
- токсичность, пожаровзрывоопасность, склонность к электризации, коррозионная активность и т.д.

Растворимость одного вещества в другом кроме природы этих веществ определяется и условиями процесса растворения. Обычно химически подобные



вещества лучше растворяются друг в друге, чем в веществах другой структуры и состава. При этом подобие не следует понимать слишком узко, так как часто уже достаточно присутствия в молекулах одинаковых или сходных по поведению функциональных групп. Если имеется химическое сходство, раствор обоих соединений будет обладать структурой, очень сходной со структурой чистых соединений. Оба вещества совмещаются в растворе и полностью смешиваются, как, например, метанол и вода.

Одной из первых попыток системной классификации взаимодействия органических жидкостей различающейся природы является монография Х. Райхартда [7].

Согласно Райхартду общее представление о взаимной растворимости растворителей дает рисунок 1.1.

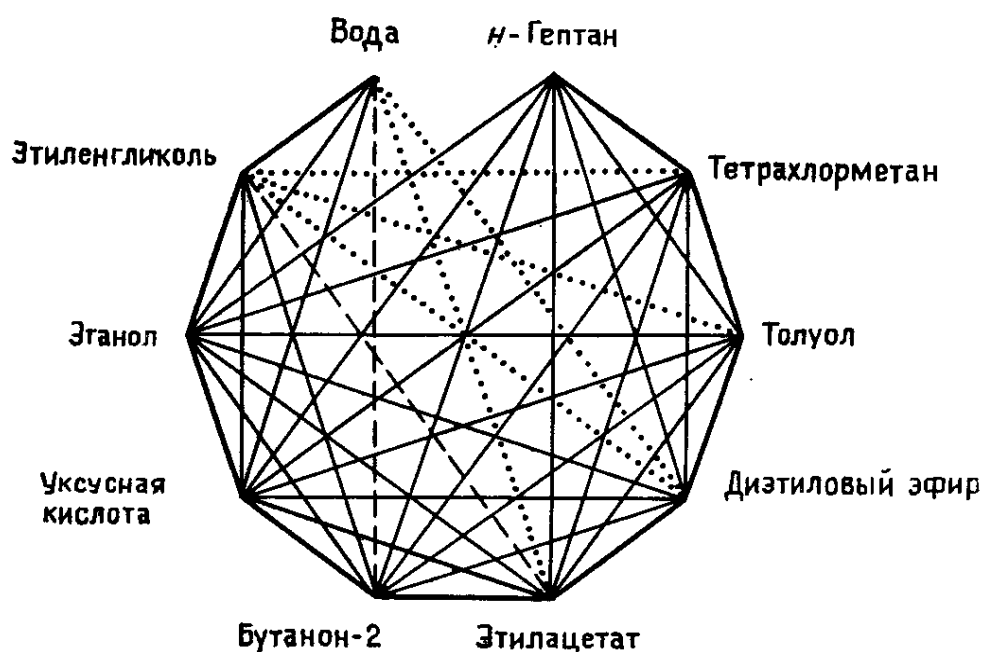


Рисунок 1.1 – Способность органических растворителей смешиваться друг с другом. Обозначения: ——— смешиваются в любых отношениях; ---- смешиваются только в определенных отношениях; ..... взаимно малорастворимы; не связанные линиями растворители не смешиваются ни в каких отношениях.

Важнейшими для исследований является взаимодействие кислородсодержащих систем с нефтяными фракциями.

Еще в XX-е годы прошлого века впервые был проявлен интерес к спиртоуглеводородным смесям в связи с увеличением потребления светлых нефтепродуктов и с целью получения автомобильных бензинов с большим октановым числом. Во время второй мировой войны при остром дефиците нефти и нефтепродуктов они применялись и в производстве авиационных топлив.

В дальнейшем в течении 60-ти лет в мировой практике с разной интенсивностью изучается и апробируется возможность применения в качестве моторных топлив спиртов и их смесей с нефтепродуктов.

В мире запатентовано и используется множество октаноповышающих добавок и топливных композиций на их основе. Патенты последних десятилетий [8-28] можно относительно условно сгруппировать по следующим классам:

1. Различные присадки и добавки – металлоорганика, гетероорганика;
2. Добавки – ароматические углеводороды, изомеры различных углеводородов и др.;
3. Оксигенаты – эфиры, спирты и др.

Опыт использования высокооктановых соединений различных классов показал, что наиболее перспективными среди них являются кислородсодержащие добавки, или оксигенаты. Список используемых оксигенатов велик: эфиры – метилтретбутиловый, метилтретамиловый, диизопропиловый и др.; спирты – метанол, этанол и некоторые высшие [29].

Применение метанола, несмотря на его высокое октановое число смещения, ограничено, а в ряде стран запрещено вследствие его высокой токсичности, летучести, а также повышенной гигроскопичности, которая создает еще и ряд технических трудностей при использовании спирто-бензиновых смесей, в 1970-е годы исследования метанола в качестве высокооктановой добавки к бензину или альтернативного топлива проводились во многих странах, в частности в Японии, США и Германии[30-32].

## **1.1.2. Образование бинарных топливных систем**

### **1.1.2.1. Приготовление и использование водотопливных эмульсий**

Водотопливные эмульсии являются разновидностью дисперсных топливных систем и некоторые исследователи [33-38] относят их к искусственным видам топлив. Они представляют собой систему двух или более несмешивающихся жидкостей, которые при наличии определенного комплекса свойств, используются главным образом как котельное топливо [39,40] на тепловых электростанциях.

О повышенном научно-техническом интересе к вопросам производства и использования водотопливных эмульсий в мире свидетельствуют результаты, состоявшегося в Париже 19-22.10.1993 г., первого Всемирного конгресса по вопросам производства и применения битумных эмульсий. В конгрессе приняли участие представители стран ЕС, США, Японии, Австралии и др. Был сделан прогноз развития производства и продажи эмульсий на начало третьего тысячелетия. К числу наиболее перспективных относят системы: вода-мазут, вода-бензин, вода-дизельное топливо. [40].

Развитие работ по производству водотопливных эмульсий осуществляется, в основном, в 2-х направлениях: это, во-первых, разработка различных диспергирующих устройств для получения эмульсии заданной дисперсности и, во-вторых, введение добавок типа ПАВ, улучшающих реологические свойства и обеспечивающие их стабильность [42-47].

Существующие методы гомогенизации и диспергирующие устройства можно объединить в четыре группы [43,44, 46, 47]: механические (коллоидные мельницы – диспергаторы или гомогенизаторы и механические мешалки); пневматические и паровые барбатеры; ультразвуковые устройства; кавитационные устройства.

В отечественной практике наибольшее распространение получили механические машины: коллоидные мельницы и механические мешалки.

Коллоидная мельница – одна из самых распространенных видов диспергаторов – дает возможность получать ДТС с регулируемой

дисперсностью. В [43] приводится описание большого количества коллоидных мельниц разной производительности для приготовления эмульсий из различных жидкостей. В основу работы этих диспергаторов положен принцип продавливания неоднородной и грубой смеси топлива с водой через узкий зазор между статором и вращающимся ротором. Изменяя зазор между статором ротором, скорость вращения ротора можно получать эмульсии различной дисперсности. Примером такого устройства является высокоскоростной, многоступенчатый диспергатор системы Хотунцева-Пушкина [48].

В Германии разработаны и выпускаются гомогенизаторы фирмы QualinCorporation, основанные на принципе поршневого действия под высоким давлением (14МПа) [49].

Способ приготовления ВМЭ методом барботажа широкого распространения не получил [38], т.к. при этом эмульсии получаются более грубые и менее однородные, а также с газом или паром увлекается часть углеводородов с пониженной температурой кипения, вследствие чего теплота сгорания топлива несколько понижается, а удельный вес повышается.

Ультразвуковые диспергаторы разделяют на 2 типа в зависимости от излучателя [41]. К I типу относятся аппараты, в которых используют магнитофрикционные или пьезоэлектрические преобразователи. Такие аппараты дороги, обладают низкой производительностью и их используют в основном для лабораторных исследований [41] (табл. 1.1).

Таблица 1.1 – Технические характеристики аппаратов типа УПХА

Параметры	Марка аппарата				
	УПХА-Л	УПХА-М	УПХА-Р18	УПХА-Р8	УПХА-Р5
Количество ультразвуковых излучателей	1	1	4	4	4
Резонансная частота, кГц	18	18-40	18	8	4,8
Внутренний диаметр блока излучателей, мм	62	62	62	147	245
Максимальное рабочее давление обрабатываемого продукта, кг/см <sup>2</sup>	6	6	6	6	8
Номинальная мощность, потребляемая излучателем, кВт	2,5	2,5	9	15	80

Ко II типу относятся аппараты, использующие гидродинамический излучатель ультразвука, в котором генерирование упругих колебаний происходит при взаимодействии движущихся потоков смешиваемых компонентов с вибратором.

Основным преимуществом этих устройств является их простота в изготовлении и высокая удельная производительность. Недостатки: необходимость установки напорных насосов для обеспечения движения жидкости через сопло со скоростью не менее 20-40 м/сек, дисперсность ВМЭ зависит от расхода жидкости, сложность в настройке, низкая эрозионная устойчивость работы элементов, не превышающих десятков часов [41]. К таким аппаратам относятся смесители типа УГС (табл.1.2).

Таблица 1.2 – Технические характеристики аппаратов УГС

Тип аппарата	Количество излучателей	Производительность, м <sup>3</sup> /час	Давление перед излучателем, кг/см <sup>2</sup>	Тип насоса	Мощность, кВт
УГС-Л	1	1	5	1В6/5Х	1
УГС-ЭУ	4	7	9	ЭКИ-10/1-11	6

При перемешивании мазута с водой с помощью сжатого воздуха или перегретого пара получают размеры капель 60-160 мкм [51].

С помощью двухступенчатого механического смесителя была получена эмульсия с размерами капель 150-450 мкм [46].

В работе [45] приведены данные об удельном расходе энергии некоторых типов диспергаторов (табл. 1.3).

Таблица 1.3 – Характеристика удельных энергозатрат для приготовления ВМЭ

Название диспергатора	Гомогенизатор типа А1-2М Одесский механический завод	Коллоидная мельница фирмы «Премьер-Милл»	Генератор кавитации системы (Л.А.Сулъби) ГКА-1	Сирена гидродинамической конструкции В. М.Варламова (г.Златоуст)	Дисковый диспергатор Н-24 ИГИ
Метод	дресселирования	перемешивания	кавитации	кавитации	перемешивания
Удельные энергозатраты, кВт·ч/т	8	6-10	1,7	1,6-2,7	2,7

При работе всех диспергирующих устройств наблюдается возникновение турбулентности. При турбулентном движении может возникнуть кавитация, которая интенсифицирует эмульгирование.

Использование этого явления привело к созданию целого класса диспергирующих устройств – кавитационных диспергаторов, характеризующихся невысокими удельными энергозатратами, высоким качеством получаемой эмульсии, большой производительности при небольших габаритах установки.

Исследование свойств водотопливных эмульсий проводилось как на модельных смесях, так и на натуральных топливах. Так, при изучении стабильности водонефтяных эмульсий с учетом применимости различных ПАВ в качестве модельной системы использована композиция дистиллированная вода – декан, показано, что стабильность эмульсий коррелирует с величиной межфазного натяжения и наиболее стабильны эмульсии при максимальном показателе последнего [50].

Вследствие большой вязкости при температуре примерно 20°C ВМЭ стабильны несколько месяцев [33]. Замороженные ВМЭ до -30°C после повышения температуры практически не нарушают свою структуру, что является положительным фактором для территорий с выраженным континентальным климатом.

#### **1.1.2.2. Технологические особенности приготовления и использования водоугольных суспензий из каменных и бурых углей.**

Огромное количество работ посвящено технологиям получения водоугольных суспензий[52]. Принято считать, что это последовательность несложных, хорошо изученных процессов, в результате которых получается суспензионное водоугольное топливо. Но технология получения топливных суспензий из бурых углей, несмотря на кажущуюся идентичность с получением

ВУС из каменного угля, имеет свою собственную специфику из-за различных физико-химических характеристик углей, а именно[53]:

1. Удельная теплота сгорания (УТС) каменных углей в 1,66 раза выше, чем УТС бурых углей. Следовательно, при равной концентрации ВУС по твердой фазе, УТС суспензии из бурого угля всегда будет ниже, чем УТС из угля каменного. При достаточно низком качестве бурого исходного угля, например, такого как уголь разреза «Назаровский», сжигание ВУС, полученной из него, становится вообще проблематичным.

2. Влажность каменного угля значительно ниже влажности бурого угля, поэтому содержание твердой фазы, текучих суспензий, приготовленных из каменного угля, всегда будет больше, чем у суспензий, приготовленных из рядового бурого угля. В связи с этим, УТС ВУС из каменных углей, всегда будет выше, чем УТС ВУС из бурых углей.

3. Плотность каменного угля выше плотности бурого угля. Следовательно, для обеспечения равной седиментационной устойчивости, ВУС, приготовленные из каменных углей, должны иметь более тонкий помол, чем ВУС, приготовленные из рядовых бурых углей. Фракционный состав ВУС, учитывающий их гранулометрию, тоже должен различаться. В связи с этим, изменяется и количество химических добавок вводимых в ВУС для улучшения их реологических и седиментационных свойств.

4. Поверхностные свойства частиц из каменного и бурого угля тоже отличаются. Частицы каменного и бурого угля имеют разный заряд, поэтому для каждого конкретного вида угля необходимо подбирать свои, специфические, пластифицирующие и стабилизирующие добавки.

5. Различаются каменные и бурые угли и по коэффициенту размолоспособности. Это обстоятельство требует определения оптимального, для каждого типа угля, времени измельчения, даже в идентичных помольных устройствах. Удельный расход электроэнергии, необходимый для приготовления одной тонны ВУС, находится в прямой зависимости от необходимого времени измельчения угля. Различный коэффициент

размолоспособности углей требует и различного подбора шаровой загрузки мельниц, как по весу, так и по фракционному составу шаров.

6. Прочность частиц каменного угля выше прочности частиц бурого угля, поэтому процесс их измельчения, при транспортировке по трубопроводу идет менее интенсивно. Для сохранения равной эксплуатационной надежности трубопровода, перекачивающего ВУС, ВУС из бурого угля должна иметь более тонкий помол, чтобы относительное изменение количества тонкой фракции при перекачке ВУС не оказалось для нее критическим и не привело к закупорке трубопровода из-за повышения требуемого давления перекачки.

7. Химический состав и количество минеральной части у каменного и бурого угля также различен. Минеральная часть угля, вступая в реакцию с химическими добавками, вводимыми в ВУС в процессе ее приготовления, неоднозначно влияет на ее реологические и седиментационные свойства. Более того, при трубопроводном транспорте ВУС, минеральная часть угля способна отделяться от углеродной составляющей, создавать прочные отложения на стенках трубопровода. С одной стороны это явление положительно: снижается (даже вообще исключается) износ трубопроводов. Отрицательным моментом является то, что изменяется степень шероховатости стенок трубопровода, а, следовательно, чаще всего, увеличивается требуемое давление перекачки. Изменяется поперечное сечение трубопровода, естественно, в сторону его снижения, что также ведет к увеличению требуемого давления перекачки. В предельном случае накопление минеральных отложений в трубопроводе требует проведения операции его принудительной очистки. Вопрос, что лучше: обогащение угля перед приготовлением ВУС путем удаления его минеральной части, или периодическая чистка трубопроводов, чаще всего решается в пользу обогащения.

8. Отличаются каменные и бурые угли также и по содержанию летучих. С ними связана активность поведения суспензий при сжигании. Бурые угли имеют в своем составе до 44–48 % летучих. Суспензии из них сгорают быстрее и полнее, чем каменноугольные суспензии. При равной степени помола угля



буроугольные суспензии дают гораздо меньший недожог, чем каменноугольные.

9. Наличие в бурых углях большого количества гуминовых соединений также требует применения к ним другого подхода, чем к каменноугольным суспензиям. Взаимодействие гуминовых кислот бурого угля с вводимыми для пластификации ВУС химическими добавками также требует особого подхода.

10. Последовательность проведения одинаковых технологических операций, выполненных в процессе приготовления ВУС из каменного или бурого рядового угля, может давать различный конечный результат. Для каменного угля, с его высокой степенью метаморфизма и малой реакционной способностью, почти не имеет значения время его хранения после выемки из недр земли. Для бурого угля наоборот, недопустима предварительная выдержка в буртах хранения, из-за его высокой реактивности. Окислившаяся поверхность бурого угля резко ухудшает реологические и седиментационные свойства, приготовленных из него, ВУС.

Приведенный, и, вероятно, не полный, перечень отличий каменного и бурого угля показывает неоднозначность и противоречивость технологических и потребительских требований при приготовлении буроугольных суспензий. Несмотря на меньшую теплоту сгорания буроугольных ВУС, по сравнению с каменноугольными, первые могут иметь и определенные преимущества: меньшие затраты на помол, более высокую скорость горения и др. Все это говорит о том, что в потребительской практике необходимо находить компромиссные решения, удовлетворяющие данным конкретным условиям. Это позволит получать ВУС с требуемыми для практиков характеристиками, при минимальных экономических затратах [53].

В современных условиях в мировой практике вопросу использования водоугольного топлива придается особое значение. Работы по освоению и широкому внедрению технологии приготовления ВУС ведутся в Японии, Италии, США, Канаде и других странах.

Основными сдерживающими факторами массового внедрения ВУС в России была низкая стоимость основного энергоносителя – газа [56] и крайне неэффективная технология производства ВУС, характеризующаяся высокими энергозатратами, многостадийностью, необходимостью использования дорогостоящих реагентов-стабилизаторов [54-58]. Самый успешный в России опыт состоял в транспортировке ВУС из г. Белово и его сжигании на Новосибирской ТЭЦ-5 [54,55].

Проект строительства углепровода «Белово – Новосибирск» впервые в мире объединил в едином технологическом комплексе операции по приготовлению, транспортированию, хранению и сжиганию водоугольного топлива. Кроме внедрения новых технологических решений, на комплексе ставилась задача испытать надежность соответствующего отечественного оборудования. Проектом предусматривалось параллельно задействовать по всему циклу две технологические цепочки, составленные из импортного и отечественного оборудования. За 1989–1997 годы на оборудовании и сооружениях углепровода было приготовлено, транспортировано и сожжено на теплоэлектростанции около 400 тыс. т водоугольного топлива с долей твердых частиц 53,7 % при зольности исходного угля 16,5 % [54].

Несмотря на то, что водоугольное топливо существует уже более 50-ти лет, в нашей стране до сих пор отсутствуют единые подходы к оценке его качественных параметров. Водоугольное топливо не включено в справочники и классификаторы стандартных видов топлива. Независимо от классификаций, для ВУС можно выделить несколько основных параметров, которые характеризуют данную смесь не просто как суспензию, а как сжигаемое топливо. Данные параметры являются измеряемыми и позволяют сделать выводы о кондиционности / некондиционности ВУС вне зависимости от способа приготовления (шаровые мельницы, кавитация, гидроудар и др.).

Следует выделять два типа параметров:

- получаемые в технологическом процессе приготовления ВУС (это содержание твердой фазы в ВУС, %; гранулометрический состав, мкм.;

вязкость (динамическая или кинематическая), Па·с.; стабильность (статическая), сут.)

- зависящие только от свойств исходного угля. (теплотворная способность, ккал/кг (или Гкал/т); зольность, %; и др.) [59].

Приведенные результаты не позволяют в полной мере оценить возможности использования бурого угля для масштабного получения суспензионного водоугольного топлива. Требуются дополнительные исследования и в случае получения ВУС с использованием вторичных ресурсов (в качестве твердой или жидкой фазы ВУС).

### **1.1.3. Влияние физико-химических характеристик на свойства компаундных и бинарных топливных систем**

#### **1.1.3.1. Физико-химические свойства водотопливных эмульсий**

*Устойчивость водотопливных эмульсий.* Устойчивость или стабильность эмульсии определяется временем ее разделения на две фазы: верхнюю с меньшей плотностью и нижнюю с большей плотностью [50] и меру стабильности можно определить с помощью уравнения (1):

$$\tau = \frac{H}{v}, \quad (1)$$

где  $H$  – высота эмульсии,  $v$  – средняя скорость самопроизвольного распределения эмульсии. Скорость разделения эмульсии в простейших процессах может следовать закону Стокса:

$$v = \frac{2}{9} g \frac{r^2}{\eta} (\rho_1 - \rho_2), \quad (2)$$

где  $r$  – радиус частиц дисперсной фазы;  $\eta$  – динамическая вязкость,  $\eta = \frac{v}{\rho}$ ;  $v$  – кинематическая вязкость;  $\rho_1, \rho_2$  – плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды;  $g$  – ускорение силы тяжести.

*Кинетическая устойчивость эмульсий в/м.* Кинетическая устойчивость обратной эмульсии в/м определяется скоростью броуновского движения частиц дисперсной фазы, которые находятся во взвешенном состоянии [60].

Параметр устойчивости определяется временем, в течение которого в пробирке емкостью  $10 \text{ см}^3$  образуется слой безводного углеводородного топлива объемом  $1 \text{ см}^3$ .

По другому способу кинетическая устойчивость эмульсии в/м определяется временем, в течение которого в специальном цилиндре емкостью  $50 \text{ см}^3$  накапливается  $0,5 \text{ см}^3$  концентрированного слоя эмульсии.

Устойчивость эмульсии в/м зависит от степени дисперсности частиц д.ф. и природы мазута (плотность, содержание естественных эмульгаторов).

*Агрегативная устойчивость эмульсий в/м.* Агрегативная устойчивость эмульсий в/м определяется способностью частиц д/ф сопротивляться укрупнению (агрегированию) при их столкновении за счет взаимного влияния. Как показано выше, мазуты содержат естественные эмульгаторы, которые концентрируются на границе раздела сферических частиц воды с образованием структурно-механического барьера.

Частицы дисперсной фазы могут иметь одноименный электрический заряд. Это также повышает агрегативную устойчивость эмульсий в/м.

*Структурная вязкость.* Для индивидуальных жидкостей применяют понятия динамической, кинематической и условной вязкости. Динамическая вязкость  $\eta$  равна силе  $f$ , необходимой для создания разности скоростей  $w=1 \text{ см/с}$  между двумя движущимися слоями жидкости площадью соприкосновения  $1 \text{ см}^2$  при условии, что они удалены друг от друга на расстояние  $l=1 \text{ см}$  [60]. Вязкость, равную  $1 \frac{\text{дин}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}}$  называют *пуазом (пз)*, в Международной системе единиц СИ –  $\text{н} \cdot \text{с} \cdot \text{м}^{-2}$ :

$$f = \eta \frac{dw}{dl} \quad (3)$$

где  $f$  – сила,  $w$  – скорость перемещения движущихся слоев,  $l$  – расстояние между движущимися слоями жидкости. Кинематическая вязкость равна отношению динамической вязкости  $\eta$  к плотности жидкости:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (4)$$

Условная вязкость определяется временем истечения заданного объема жидкости из емкости с градуированным отверстием – °ВУ. Вязкость мазутов, масел, керосинов чаще всего измеряют в градусах условной вязкости °ВУ или в единицах кинематической вязкости – *сантиметрах (смс)*.

Пересчет в °ВУ осуществляют по формуле:

$$\nu = \left( 0,0732 * \text{ВУ} - \frac{0,0631}{\text{ВУ}} \right) * 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с} \quad (5)$$

Вязкость эмульсий в/м и м/в отличается от вязкости ньютоновских жидкостей. Вязкость эмульсий не подчиняется законам Пуазейля и Ньютона и определяется как структурная вязкость или сумма нормальной и структурной вязкости:

$$\eta_{\text{общ}} = \eta_{\text{н}} + \eta_{\text{стр}} \quad (6)$$

Вязкость эмульсий может быть рассчитана по формуле В. В. Кафарова, Б. М. Бабанова [61]:

$$\eta_{\text{эм}} = \frac{\eta_{\text{ср}}}{1-\varphi} \left( 1 + 1,54 \frac{\eta_{\text{ср}}}{\eta_{\text{ф}} + \eta_{\text{ср}}} \right), \quad (7)$$

где  $\eta_{\text{ср}}, \eta_{\text{ф}}$  – вязкость дисперсионной среды и дисперсной фазы,

$$\varphi = \frac{V_{\text{дф}}}{V_{\text{дср}} + V_{\text{дф}}}.$$

Водомазутные эмульсии, являясь неньютоновскими жидкостями, начинают течь только тогда, когда тангенциальное напряжение внутреннего трения преодолевает некоторый предел:

$$P = \theta + \eta \frac{dw}{dl}, \quad (8)$$

где  $P$  – напряжение сдвига,  $\theta$  – предельное тангенциальное напряжение сдвига или предел текучести. При полном разрушении структуры  $P > \theta_{\text{в}}$  структурная вязкость переходит в ньютоновскую, при этом  $\frac{dw}{dl}$  меняется линейно с изменением напряжения сдвига  $P$ .

Опыты по изучению структурной вязкости эмульсии в/м, в зависимости от концентрации воды, приведены в диссертации и в работе [50, 62].

*Зависимость структурной вязкости от концентрации воды в эмульсии, типа и температуры.* Текучесть эмульсии в/м зависит от температуры ее приготовления, типа мазута и концентрации д.ф. Эмульсии в/м, как правило, используют в судовых двигателях, на предприятиях переработки биосырья, на электростанциях и на других предприятиях [60,62]. Эффективное применение обратных эмульсий возможно при изучении их реологических свойств в зависимости от их природы, концентрации, условий хранения и влияния внешних и внутренних параметров на их состояние.

Знание законов вязкости эмульсии позволяет регулировать процессы их перекачки, распыления в топках и сжигания [50].

В диссертации [50] было изучено влияние концентрации водной дисперсной фазы на структурную вязкость обратной эмульсии с мазутом М-100 и М-200.

Закономерности изменения структурной вязкости в зависимости от концентрации воды представлены на рис. 1.2 для мазутов марки М-100 и М-

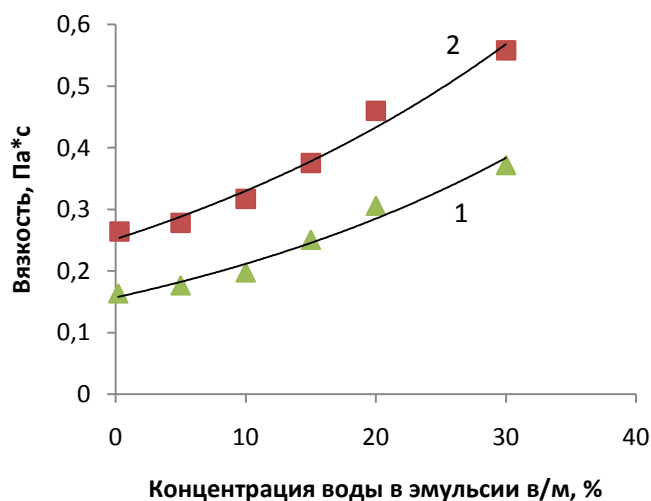


Рисунок 1.2 – Зависимость динамической вязкости от концентрации водной дисперсной фазы в эмульсии в/м: 1 - мазут М-100 при  $T=343K$ , 2 - мазут-200 при  $T=358K$

200. Из рисунка 1.2 можно отметить, что начальная вязкость мазута М-200  $\eta=0,264 \text{ Па*с}$  выше вязкости мазута М-100  $\eta=0,164 \text{ Па*с}$ . При получении эмульсий в/м с повышающейся концентрацией д.ф. вязкость возрастает по кривой экспоненциального вида.

Сохраняется тенденция более высокой вязкости для эмульсии в/м с мазутом М-200 по сравнению с вязкостью эмульсии

на основе мазута М-100. Закономерности изменения структурной вязкости эмульсий в/м с изменением концентрации д.ф. от 5 до 30 масс. % с повышением температуры представлены нарис 1.3.

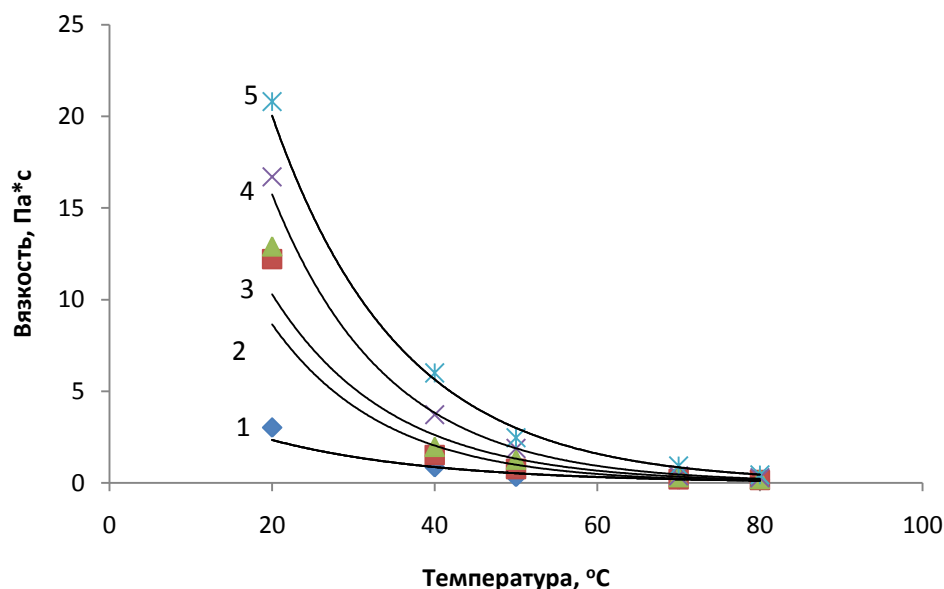


Рисунок 1.3 – Зависимость структурной вязкости эмульсии в/м от температуры при различном содержании в них воды

Из рисунка 1.3 можно отметить, что вязкость эмульсий растет с повышением в них концентрации д.ф. от 5 до 40 масс. %. Это связано с тем, что с увеличением концентрации водной дисперсной фазы в обратной эмульсии происходит появление в объеме более жесткой структуры. В этих эмульсиях олеофильные или гидрофобные эмульгаторы укрепляют пленки, повышающие  $\sigma_{в/м}$  на границе раздела капелек воды с маслом. Для их разрушения требуется затрачивать все большее и большее усилие. С повышением температуры от 20 до 80°C вязкость вначале очень резко снижается на участке 20-50°C, а при температурах 70-80°C почти не зависит от температуры.

Эти данные позволяют отметить, что для снижения затрат энергии на перекачку эмульсии в/м ее необходимо нагревать до  $T=353\text{K}$ . Более высокие температуры уже слабо влияют на изменение вязкости, но могут приводить к вскипанию эмульсий, что опасно с точки зрения технической безопасности [62]. Следует указать, что для большего расширения сведений о поведении обратных эмульсий разных концентраций необходимо более детальное

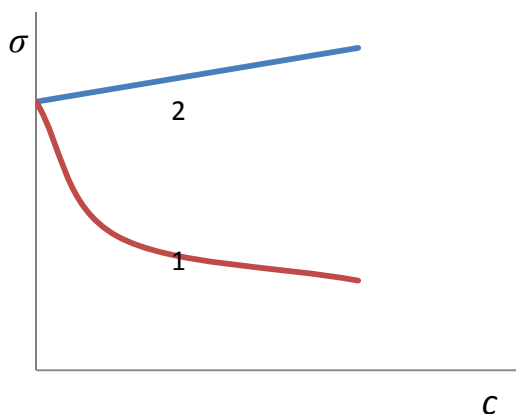


Рисунок 1.4 – Зависимость  $\sigma_{\text{возд/ж}}$  от концентрации: 1 - ПАВ, 2 - ПИНАВ

изучение распределения частиц д.ф. по диаметрам, влияния природы мазутов и воды на качество эмульсии и разработка математических моделей поведения таких эмульсий.

*Плотность эмульсии в/м*

Плотность эмульсии зависит от природы мазута и состава водной фазы (наличия или отсутствия солей) и от температуры. Плотность эмульсии  $\rho$  можно

рассчитать по формуле:

$$\rho_{\text{э}} = \rho_{\text{т}} - c^*(\rho_{\text{т}} - \rho_{\text{в}}). \quad (9)$$

*Поверхностное натяжение обратных эмульсий (в/м).* Поверхностное натяжение определяет силу внутреннего давления верхних слоев жидкости, граничащих с воздухом или насыщенным паром. Полярные молекулы проявляют сильное взаимодействие друг с другом, поэтому полярные жидкости проявляют высокое внутреннее давление или поверхностное натяжение. Так,  $\sigma_{\text{воздух/вода}} = 72,75 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-2}$ , глицерин –  $66,0 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-2}$ , а бензол –  $28,9 \text{ эрг} \cdot \text{см}^{-2}$ .

Поверхностное натяжение на границе воздух/жидкость можно снижать, добавляя к ней поверхностно-активные вещества, или повышать, добавляя поверхностно-инактивные вещества. Снижают  $\sigma_{\text{возд/ж}}$  такие дифильные ПАВ, как жирные кислоты, их лиофильные соли, сульфокислоты, амины, высокомолекулярные спирты, как показано на рис. 1.4. Молекулы ПАВ концентрируются на поверхности раздела жидкость/воздух, концентрация ПАВ в объеме жидкости.

Молекулы инактивных веществ предпочтительнее распределяются в объеме полярной жидкости (неорганические соли, основания, кислоты) или неполярной жидкости (олеофильные соединения – асфальтены, смолы, карбены и карбоиды в нефти и мазуте). Они повышают поверхностное натяжение полярных жидкостей и понижают  $\sigma$  неполярной жидкости.



*Теплота сгорания эмульсии в/м.* Низшая теплота сгорания мазута зависит от содержания в нем H, C, S, O, N, а также от отношения H/C и понижением содержания S, O, N растёт  $Q_H^p$  - низшая теплота сгорания мазута. Она колеблется в пределах от 30 до 42 МДж\*кг<sup>-1</sup> и определяется по формуле Д. И. Менделеева:

$$Q_H^p = 0,34C + 1,03H + 0,11(S + O) * 0.025q, (10)$$

где содержание H, C, S и O выражено в масс. %.

Для эмульсий в/м низшая теплота сгорания  $Q_{нэ}$ , может быть вычислена по формуле:

$$Q_{нэ} = Q_{нт}^p - C_v * (Q_{нт} + Q_{H_2O}), (11)$$

где  $Q_{нт}^p$  - теплота сгорания мазута,  $Q_{H_2O}$  - теплота парообразования воды, C – концентрация воды в эмульсии, в масс. долях.

*Механизм образования эмульсий в/м.* При перемешивании двух жидкостей нерастворимых друг в друге происходит диспергирование воды в масле и масла в воде. При механическом воздействии на смесь двух нерастворимых друг в друге жидкостей образование эмульсии проходит по стадиям. Вначале жидкости разбиваются на крупные капли шаровидной или эллипсоидной формы, например, частицы воды в мазуте. Затем капля воды преобразуется в цилиндр, цилиндр преобразуется в линзу, которая дополнительно делается плоской, вытягивается, принимая палочкообразную форму. Палочки разрываются на сумму сферических капель разного диаметра. Затем поверхностно-инактивные вещества разрушают эмульсии типа м/в, при этом капельки масла коалесцируют, а вода дополнительно диспергируется. Капельки воды от коалесценции защищают ПИНАВ, которые повышают поверхностное натяжение слоев воды и снижают поверхностное натяжение масла.

Распад частицы воды разной формы на сфере разного диаметра происходит за счет их переменного сжатия и расширения. Таким способом создается распределение частиц дисперсной фазы по их размерам.

*Природные эмульгаторы.* В состав нефтей, особенно с повышенной плотностью, входят смолы, асфальтены, карбены, карбоиды, металлоорганические соединения порфиринового типа, нафтеновые кислоты, серу и азотсодержащие органические соединения. Эти же соединения концентрируются в мазутах, при перегонке нефти на атмосферно-вакуумных колоннах. Эти соединения, являясь сложными по структуре и составу, содержат полярные функциональные группы типа  $-\text{SH}$ ,  $-\text{O}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}$ ,  $-\text{C}=\text{O}$ , сложные эфиры и др. При взаимодействии таких соединений с молекулами жидкой неполярной и полярной сред проявляется весь спектр взаимодействий – ион-ионные, ион-дипольные, комплексы с переносом заряда, Ван дер Ваальсовские. Вокруг этих частиц создаются сольватные оболочки, толщина и прочность которых зависят от природы естественного эмульгатора, а также от природы, структуры и состава молекул жидкостей [63]. Состав асфальтеновой частицы и ее структура представлены на рис.1.5.

Молекула и частица асфальтена содержит:

- компактные фрагменты полициклических пяти- и шестичленных углеводородов;
- алкильные заместители с разной величиной радикала R-;
- нафтоароматические кольца с заместителями типа R- и функциональными группами или без них;
- функциональные группы типа  $-\text{OH}$ ,  $-\text{C}=\text{O}$ ,  
 $-\text{SH}$ ,  $-\text{NH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$ , эфирные группы, атомы металлов;
- азотсодержащие фрагменты типа карбазола, пиррена и индола;
- кислородсодержащие в форме  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{C}=\text{O}$  и  $-\text{COC}_2\text{H}_5$  – групп [63];
- серосодержащие фрагменты в составе тиофеновых структур.

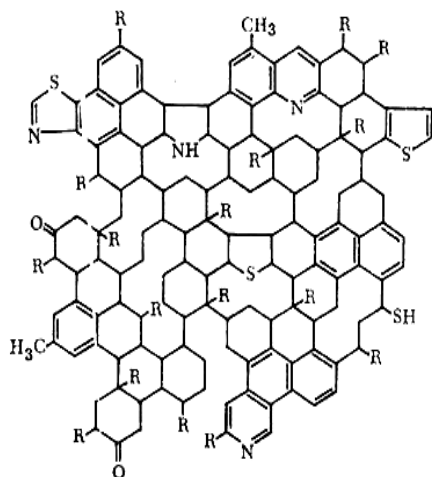


Рис. 1.5. Строение асфальтена

В асфальтеновой структуре на отдельных ее неполярных участках взаимодействие с молекулами жидкой углеводородной среды происходит за счет сил Вад дер Ваальса. На других участках могут создаваться внешние внутримолекулярные водородные связи, которые будут проявлять полярные свойства. В молекулах асфальтенов могут создаваться участки с переносом по Малликену, соединения типа катион- и анион-радикалов. Следовательно, в молекулах асфальтенов, взаимодействующих с углеводородной дисперсионной средой, а также в смолах, подобно асфальтенам, может проявляться весь спектр взаимодействий. Большая часть этих соединений неполярна, лучше смачивается неполярными жидкостями, и следовательно, они обладают олеофильными, поверхностно-инактивными по отношению к воде свойствами. Они повышают поверхностное натяжение воды и защищают эмульсию в/м от коалесценции.

#### **1.1.3.2. Влияние физико-химического состава угля на свойства водоугольных суспензий**

Высококонцентрированные водоугольные суспензии представляют собой микрогетерогенные системы, предназначенные для дальнего гидротранспортирования и прямого сжигания в котлоагрегатах. Поэтому к петрографическому составу твердой фазы предъявляются особые требования не только с точки зрения обеспечения оптимальных реологических параметров и стабильности ВУС, но и достижения максимального теплового эффекта при сжигании. Свойства текучести высококонцентрированных ВУС определяются как природными свойствами угля, количеством и качеством вводимых в суспензию пластификаторов, так и химическим составом используемой воды.

На вязкотекучие свойства ВУС также влияют размер и объем пор в углях. При высоком содержании угля в суспензии даже небольшое поглощение воды в поровом пространстве угля приводит к уменьшению ее содержания в межчастичном объеме, достаточном для значительного увеличения вязкости. Чем меньше в углях сорбционный объем, тем ниже вязкость суспензий.

Существенное влияние на свойства ВУС оказывает минеральная часть углей [64–67]. Во многих работах отмечено повышение вязкости суспензий с увеличением зольности углей. Однако известны работы, когда высокое содержание минеральной части не препятствовало получению суспензий с высокой концентрацией твердой фазы [64,67]. Очевидно, что общая зольность угля, как один из показателей топлива, указывает лишь на количество балласта, нежелательного по технологическим и экономическим причинам, но не отражает истинной роли минеральной части.

К основным минеральным примесям в каменных углях относится глинистое вещество, сульфиды железа, карбонаты, кварц. Особенности химического состава и колебание их содержания в угле существенно сказываются на текучести и стабильности водоугольного топлива. Присутствие в твердой фазе глинистых минералов, особенно монтмориллонита и гидрослюда, отрицательно влияет на текучесть суспензий. Для всех глинистых минералов характерно набухание за счет капиллярных сил всасывания. Склонность глинистых веществ к набуханию отрицательно сказывается на реологических характеристиках суспензий из каменных углей. Однако присутствие глинистых минералов повышает устойчивость ВУС к расслаиванию за счет образования коагуляционных структур [68]. Наличие на глинистой поверхности катионов кальция и магния делает ее сорбционно-активной к анионо-активным реагентам, которые применяются в качестве химических добавок в высококонцентрированных водоугольных суспензиях. Закрепление ПАВ на глинистых минералах приводит к сокращению доли реагента. Результаты многих исследований свидетельствуют о том, что широкий диапазон изменения элементного состава и теплоты сгорания в предельной стадии метаморфизма находятся в зависимости от петрографического состава и степени окисления угля [69]. Петрографический состав ископаемых углей определяется соотношением органической и неорганической составляющих, существенно отличающихся друг от друга по своим физико-химическим свойствам. Многообразие свойств органической

массы углей определяется главным образом их микрокомпонентным (мацеральным) составом. Микрокомпоненты представляют собой мельчайшие элементы растительного материала, обладающие, с одной стороны характерными и структурными признаками, с другой - изменчивыми в результате метаморфизма химическими и физическими свойствами. Основными группами микрокомпонентов бурых углей являются витринит, фюзинит (инертинит), липтинит. Различие их свойств особенно интенсивно проявляется на низких стадиях метаморфизма. По сравнению с другими микрокомпонентами фюзинит отличается повышенной плотностью, пониженной сорбционной способностью и незначительным выходом летучих веществ в процессе термической деструкции. По данным исследований эффективность сжигания угля находится в обратной зависимости от содержания фюзенированных микрокомпонентов. Мацералы группы инертинита полностью не выгорают в топках и дают содержание горючего в летучей золе свыше 40 %. По сравнению с витринитовыми углями сжигание угля с высоким содержанием фюзенированных компонентов должно проводиться при более высоких температурах с повышенным коэффициентом избытка воздуха и при увеличении времени пребывания углей в топке.

Со снижением степени метаморфизма углей уменьшается содержание глинистых веществ - кремнезема и глинозема и увеличивается относительное содержание кальция, магния, и железа в минеральной части, что обусловлено наличием в углях функциональных групп, удерживающих металлы. Вследствие этого высокое содержание оксида кальция в золе отмечается преимущественно для бурых и окисленных каменных углей. В бурых углях Канско-Ачинского бассейна основное количество кальция, магния и натрия сосредоточено в виде гуматов [70].

Водорастворимые неорганические составляющие в минеральной части угля (катионы кальция, магния, алюминия, марганца, железа, калия и анионы  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ) отрицательно влияют на текучесть водоугольных суспензий [71]. Было обнаружено, что валентность катионов оказывает большое влияние на

реологию ВУС, причем степень влияния увеличивается с валентностью катионов.

Одно из важнейших свойств бурых углей – их высокая гидрофильность, под которой понимается вся масса удерживаемой углем воды. С гидрофильностью связаны многие физико-химические свойства и технологические особенности бурых углей. Гидрофильные компоненты имеют активные функциональные группы (ОН-, СООН- и др.), способные образовать водородные связи при взаимодействии друг с другом и с молекулами полярных жидкостей, в т.ч. воды. Свежедобытые бурые угли могут содержать до 60 масс. % влаги в сравнении с 10% для каменного угля. Часть воды бурого угля связана химической адсорбцией на поверхности угля. Источником образования химически связанной воды в бурых углях являются карбоксильные и гидроксильные группы гуминовых кислот. Оставшаяся вода прочно удерживается капиллярными силами внутри пористой структуры угля. Гуминовые кислоты по своей химической структуре - высокомолекулярные оксикарбоновые кислоты. В бурых углях содержится в основном 20-40 % гуминовых кислот, в окисленных углях их содержание повышается до 60-80 %.

Обзор литературных и патентных источников показывает, что максимальное содержание твердой фазы суспензии прежде всего определяется степенью метаморфизма углей. Чем выше содержание углерода и меньше кислорода и влаги, тем с большим содержанием твердой фазы можно получить суспензию. С увеличением степени углефикации снижается содержание кислородсодержащих функциональных групп на поверхности угля, которая в связи с этим становится более гидрофобной. В результате ограничивается проникновение воды в поры угля и большая часть ее в суспензии используется в основном для дисперсии угольной пыли.

Проведенные исследования в работе [72] с различными типами углей (от антрацита до лигнита) из разных частей мира позволили авторам вывести соотношение между химическим составом угля и максимальной концентрацией угля в суспензии. Максимальное содержание угля в суспензии прямо

пропорционально содержанию углерода и обратно пропорционально внутренней или равновесной влаге угля, содержанию кислорода и летучих. Для приготовления ВУС авторы рекомендуют рассматривать эти факторы как основные в качестве критериев.

Степень окисленности исходного угля оказывает существенное влияние на механизм механохимических реакций, протекающих в органической массе угля в процессе получения ВУС. При прочих равных условиях из угля одной степени, но разной формы окисленности, можно получить отличающиеся по составу и свойствам водоугольные суспензии [73]. Таким образом, физико-химический состав используемого угля является одним из определяющих моментов при выборе технологической схемы подготовки и получения ВУС.

## **1.2. Технология получения, хранения, использования и транспортирования компаундных и бинарных систем**

### **1.2.1. Технологии приготовления водоугольных суспензий**

#### **1.2.1.1. Технология получения грубодисперсных водоугольных суспензий**

В настоящее время получили развитие две технологии гидротранспортирования угля по магистральным трубопроводам: в турбулентном режиме – грубодисперсных водоугольных суспензий, требующих на конечном терминале дополнительных операций обезвоживания угля и осветления технологической воды и, как правило, в ламинарном режиме – высококонцентрированных тонкодисперсных водоугольных суспензий, сжигаемых в топках котлов без предварительной подготовки.

Наиболее полно преимущества трубопроводного транспорта угля в виде грубодисперсной ВУС проявились в процессе эксплуатации ГТТЭК в США «Кадис-Ист-Лэйк» и «Блэк Меса» [74]. В течение первых пяти лет эксплуатации по первому магистральному трубопроводу было перекачено 5 млн т угля, в период 1960–1962 гг. ежегодно подавалось 1 300–1 400 тыс. т угля, что составляло 90 % всей потребности электростанции. Ввод в

эксплуатацию магистрального трубопровода для транспортирования угля вызвал обострение конкурентной борьбы с железными дорогами, результатом чего явилось снижение железнодорожных тарифов на перевозку угля в 1,75 раза за период с 1958 по 1964 г. Это привело к остановке трубопровода. Однако в 1972 г. в США был запущен в эксплуатацию новый углепровод «Блек-Меса» с технологией транспортирования, аналогичной «Кадис-Ист-Лейк».

Протяженность углепровода составляет 439 км при диаметре трубопровода 460 мм. Проектная производительность равна 4,6 млн т угля в год, но фактическая производительность колеблется от 2,7 до 3,6 млн т в год. По трубопроводу транспортируется грубодисперсная водоугольная суспензия с массовым содержанием твердой фазы 46–48 % при среднем значении зольности 9,8 %. Приготовление водоугольной суспензии осуществляется следующим способом. Уголь дробится до кл. 0–10 мм в роторных дробилках дезинтеграторного типа, а потом измельчается мокрым способом в стержневых мельницах диаметром 4 м и длиной 5,5 м. В результате добиваются получения гранулометрического состава, представленного в табл. 1.4.

Таблица 1.4 – Гранулометрический состав угля в суспензии углепровода «Блек-Меса»

Классы, меш(мм)	Выход, %
+14(+1,17)	2
–14+100(–0,15–1,17)	53
–100+325(–0,043–0,15)	23
–325(–0,043)	22

Успешная эксплуатация углепроводных систем «Кадис-Ист-Лейк» и особенно «Блек-Меса» инициировала бурное развитие работ по трубопроводному гидротранспорту не только угля, но и других сыпучих материалов. С начала восьмидесятых годов в США проводятся ежегодные международные конференции по трубопроводному транспорту сыпучих материалов. В этот период в США и других странах мира проектируется ряд крупных углепроводных систем (табл. 1.5) [75].

Таблица 1.5 – Проекты крупных углепроводов в США



Углепровод	Длина, км	Годовая производительность, млн т
Олен-Уорнер Вэлли Энерджи систем	293	12
Песифик Палк	1040	10
Патухт Интегрейтс Коул	1760	25
Сан Марко	1312	15
Тексас Истерн	2080	25
ЭТСИ	2400	30
Коулстрим	2400	55
ВЕПКО	565	25
Вирджиния Коул Ассошиэте	584	15
Паудер Ривер	2400	35
Экустрейн	1888	10

С учетом опыта работы гидротранспортных комплексов в США Правительством СССР было принято решение о проектировании ГТТЭК шахта «Инская» (г. Белово) – ТЭЦ-5 (г. Новосибирск) с технологией транспортирования угля, аналогичной комплексу «Блэк-Меса». При разработке технологического процесса приготовления водоугольной суспензии в ТЭОИ техническом проекте углепровода Белово – Новосибирск [52, 76] были учтены свойства углей марок «Д» и «Г» Беловского месторождения, содержащих в качестве минеральных составляющих алевролиты и слабые глинистые породы, которые в процессе гидродобычи и гидротранспорта почти полностью размокают и диспергируют.

В трубопровод предусматривалось подавать водоугольную суспензию с массовой долей твердой фазы 50 % и гранулометрическим составом угля, представленным в табл. 1.6.

Таблица 1.6 – Гранулометрический состав угля в водоугольной суспензии (ТЭО ш. «Инская» (г. Белово) – ТЭЦ-5 (г. Новосибирск))

Классы, мм	Выход, %
+1	1,5
0,5–1,0	13,5
0,1–0,5	48,5
0,05–0,1	13,0
–0,05	23,5

В общем виде технологическая схема получения грубодисперсной водоугольной суспензии (без предварительного обогащения угля) заключается в следующем.

Исходный уголь подается в приемный бункер, откуда питателем направляется на операцию дробления в молотковую дробилку. После дробления уголь крупностью 0–10 мм направляется в аккумулирующий бункер, откуда в заданном количестве дозатором подается в барабанную стержневую мельницу.

Одновременно с углем в мельницу в требуемом количестве поступает техническая вода. В мельнице происходит процесс «мокрого» измельчения до крупности 0–3 мм. Соотношение угля и воды, поступающих в мельницу, равно 50:50.

Полученная суспензия из мельницы самотеком поступает в приемный зумпф, откуда насосом по трубопроводной системе подается в аккумулирующий резервуар. Технологическая схема приготовления грубодисперсной угольной суспензии и аппаратное оформление технологии приготовления грубодисперсной водоугольной суспензии (без предварительного обогащения угля) представлены на рис. 1.6 и 1.7 соответственно.

Скорость транспортирования суспензии по трубопроводу была принята равной 1,67 м/с. При диаметре трубопровода 400 мм годовая производительность составляла 4,31 млн т.

На терминале комплекса на ТЭЦ-5 в г. Новосибирске предусматривалось строительство обезвоживающей фабрики для приема и обезвоживания водоугольной суспензии, осветления технологической воды и подготовки угля к сжиганию (рис. 1.6, 1.7). С учетом работы аналогичного комплекса на «Блэк-Меса» одна из основных технологических операций – обезвоживание угольной суспензии осуществлялась в осадительно-фильтрующих центрифугах «Сибирь-1600». Для интенсификации процесса обезвоживания в фильтрующую зону центрифуги подавался перегретый водяной пар [52]. Установка осадительно-

фильтрующих центрифуг позволила обеспечить получение необходимой влажности осадка без термической сушки и со значительными меньшими энергетическими затратами по сравнению с аналогичными процессами на ГТТЭК «Кадис-Ист-Лэйк» и «Блек Меса».

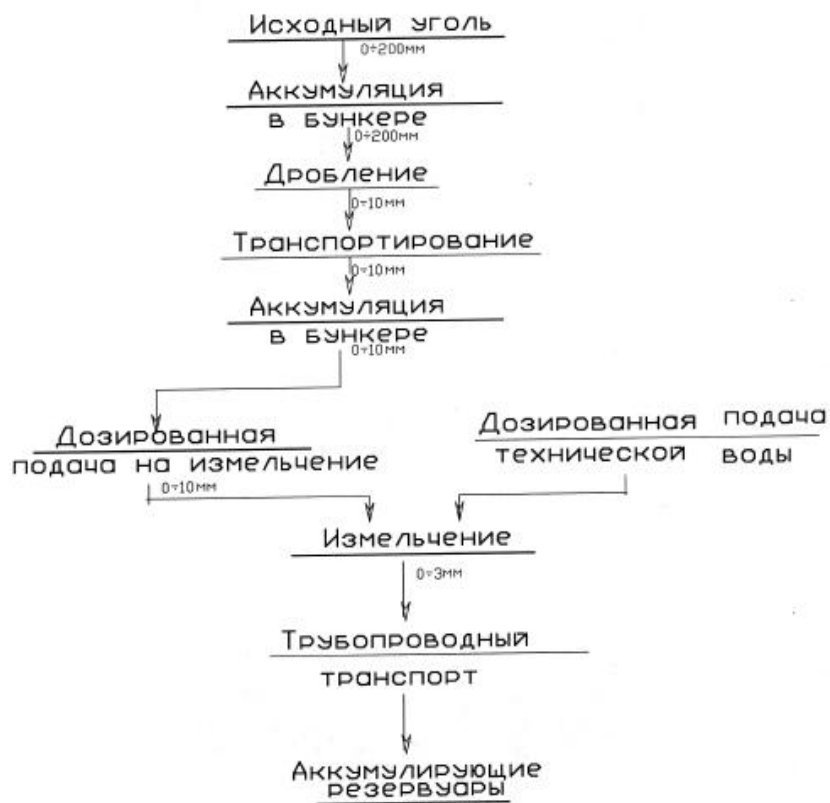


Рисунок 1.6—Технологическая схема приготовления грубодисперсной водоугольной суспензии

Согласно технологической схеме грубодисперсная водоугольная суспензия из магистрального трубопровода разгружается в три приемных емкости вместимостью по 20 000 м<sup>3</sup>. Из приемных емкостей водоугольная суспензия центробежными насосами через распределитель подается на обезвоживание в осадительно-фильтрующие центрифуги «Сибирь-1600» с применением перегретого пара. К установке принято 24 центрифуги, из которых в работе находятся 16. Обезвоженный уголь с влажностью не более 22 % подается на дополнительный помол с одновременной подсушкой пылевидное сжигание в топках котлов. Фугат и фильтрат центрифуг направляются в осветлители-шламонакопители с тонкослойными насадками, в

которых осуществляется осветление технологической воды и получения сгущенного продукта с тонкодисперсной твердой фазой. С влажностью 67 % сгущенный продукт направляется в топки котлов на прямое сжигание.

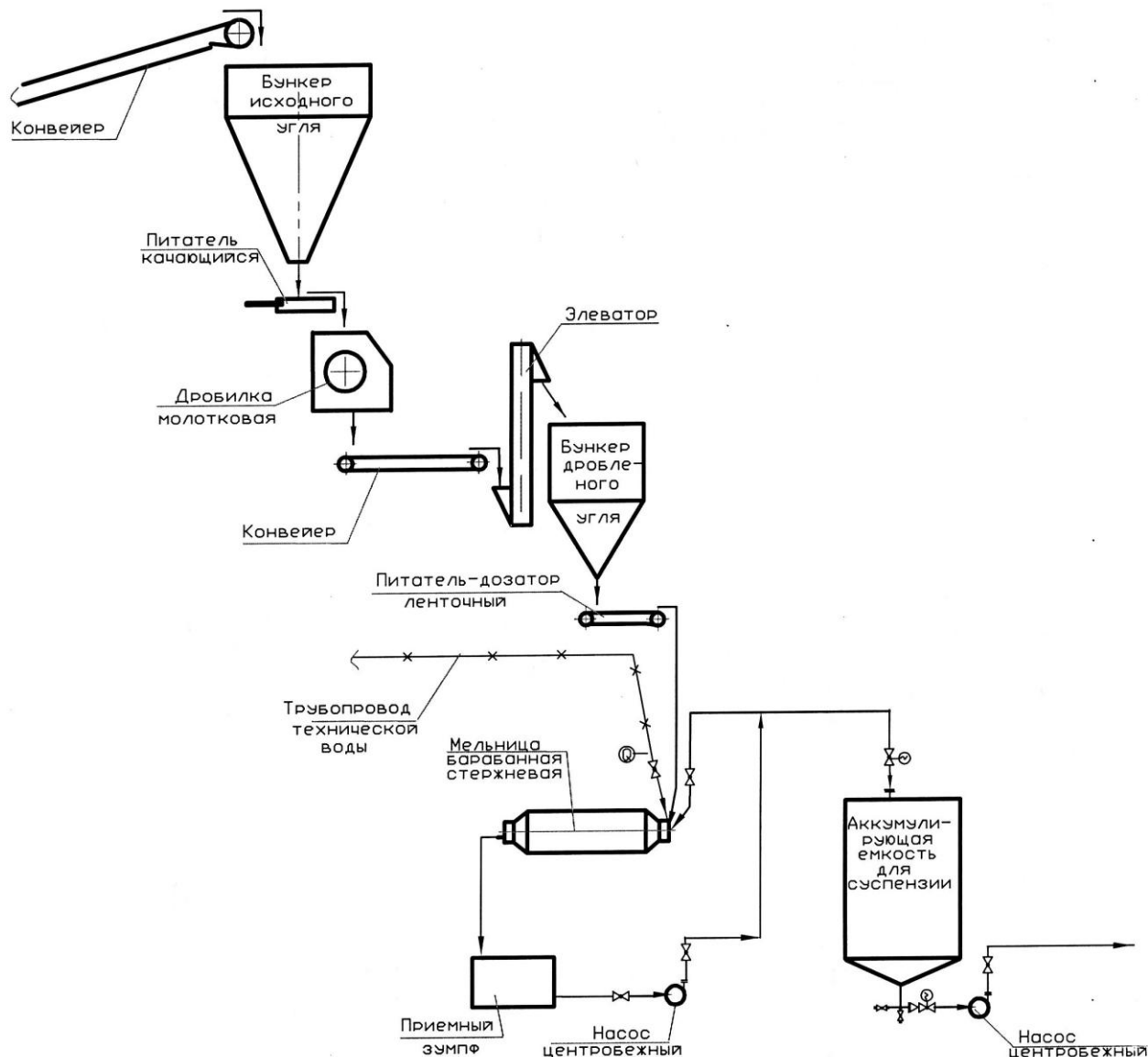


Рисунок 1.7 – Аппаратурное оформление технологии приготовления грубодисперсной водоугольной суспензии (без предварительного обогащения угля)

Разработанная технологическая схема отличается простотой, высокой надежностью и экологичностью. Согласно проекту улавливание твердой фазы водоугольной суспензии обеспечивается более чем на 90 %.

Анализируя работу углепровода «Блэк Меса» и технического проекта ОПУ «Белово – Новосибирск» с действующим ГТТЭК «Белово – Новосибирск», необходимо отметить следующие преимущества ГТТЭК на основе ВУТ по сравнению со среднеконцентрированной грубодисперсной суспензией:

- все операции по переработке угля могут быть объединены и осуществляться на одном заводе по приготовлению высококонцентрированной водоугольной суспензии на месте добычи угля;
- возможно объединение процесса обогащения угля и получения ВУТ, что улучшает энергетическую ценность водоугольного топлива и снижает расходы на гидротранспорт;
- снижаются расходы воды, что особенно важно для районов испытывающих недостаток в водных ресурсах;
- возможно транспортирование ВУТ другими видами транспорта (автомобильным, железнодорожным, речным, морским), что расширяет рынок сбыта топлива;
- прямое сжигание ВУТ в котлах резко сокращает затраты на электростанции за счет исключения операций по обезвоживанию и дополнительному диспергированию угля, осветлению технологической воды;
- сжигание угля в виде ВУТ обеспечивает снижение вредных выбросов в атмосферу по сравнению с пылевидным сжиганием.

Однако вместе с отмеченными выше техническими и экологическими преимуществами ГТТЭК на основе водоугольного топлива следует иметь в виду существующие проблемы, присущие этой технологии:

- перерасход топлива в связи с более низкой теплотой сгорания топлива. Каждые 10 % влаги, присутствующей в ВУТ, примерно на 1 % снижают КПД котла;
- дополнительные расходы, связанные с использованием реагента-пластификатора;

- дополнительные расходы, связанные с распыливание высоковязкого топлива в топках котлов.

Поэтому решение о применении той или другой технологии должно приниматься после технико-экономического обоснования для каждого конкретного случая с учетом технических характеристик и эффективности работы линейной части ГТТЭК.

#### **1.2.1.2. Технология получения тонкодисперсных водоугольных суспензий**

Основными аппаратами по переработке водоугольной смеси в традиционных технологиях производства являются шаровые или стержневые барабанные мельницы мокрого помола.

По режиму работы мельницы делят на машины периодического и непрерывного действия.

В зависимости от формы барабана различают мельницы цилиндрические и конические. Цилиндрические мельницы бывают трех типов – короткие, длинные и трубные. У коротких мельниц длина меньше диаметра или близка к нему; у длинных – она достигает 2–3 диаметра, а у трубных – длина барабана больше диаметра не менее чем в три раза.

В зависимости от вида дробящей среды различают мельницы шаровые, стержневые, галечные. У шаровых мельниц дробящая среда представлена стальными или чугунными шарами; у стержневых – стальными стержнями.

В зависимости от способа разгрузки измельченного продукта различают мельницы с центральной разгрузкой и разгрузкой через решетку. У мельниц с центральной разгрузкой продукт удаляется свободным сливом через пустотелую разгрузочную цапфу. У мельниц с разгрузкой через решетку имеется подъемное устройство, принудительно разгружающее измельченный продукт.

Барабанные мельницы представляют собой пустотелый барабан, закрытый торцовыми крышками, в центре которых имеются полые цапфы.

Шаровые и стержневые мельницы, предназначенные для тонкого измельчения, могут работать: в открытом, в замкнутом и в полужамкнутом циклах [77]. Измельчение в открытом цикле, т. е. без сопряжения мельницы с классифицирующим устройством, применяется, когда вся разгрузка мельницы может считаться готовым продуктом.

Для приготовления водоугольного топлива в шаровой мельнице используется мокрый помол угля в полужамкнутом цикле.

Мельницы характеризуются внутренним диаметром барабана и его рабочей длиной.

В последнее время промышленное применение получают мельницы большей скоростью приложения разрушающих усилий, чем у барабанных мельниц. К ним относятся вибрационные, центробежные, струйные и другие измельчители.

Вибрационная мельница представляет собой камеру, заполненную загрузкой, состоящей из обрабатываемого материала и мелющих тел (шары, цилиндры, стержни, валки). Загрузке сообщается движение посредством периодического вибрационного сотрясения камеры или расположенных в ней специальных тел. В результате этого возникает относительное движение частиц загрузки, в зонах их контакта создаются высокие механические напряжения, которые приводят к разрушению твердых частиц.

В зависимости от условий обработки, типа и свойства обрабатываемого материала, характеристик мелющих тел и среды, параметров процесса в вибрационных мельницах реализуются различные технологические операции: измельчение, деструкция, уплотнение материалов, поверхностная обработка и т. п.

Два основных вида вибрационных мельниц – с подвижной и неподвижной рабочей камерой, в которой движение сообщается загрузке специальными вибрирующими поверхностями.

### **1.2.2. Гидротранспортирование водоугольных суспензий по трубопроводу**

*Механизм движения бинарных систем по трубопроводу.* Как правило, тонкодисперсные водоугольные суспензии представляют собой однородные жидкости, при перекачивании которых по трубопроводам в последнем возникает осесимметричный профиль скорости. При этом режим течения в трубопроводе может быть ламинарным, турбулентным и переходным.

По своим реологическим характеристикам водоугольные суспензии относятся к структурированным тиксотропным неньютоновским средам, деформационное поведение которых определяется интенсивностью и продолжительностью внешних воздействий, а также предысторией деформирования. До настоящего времени не разработано универсальных методов для количественного определения тиксотропии. Тем не менее иногда тиксотропные системы можно рассматривать как реологические стационарные неньютоновские жидкости, например, в условиях сдвиговой деформации по достижении равновесного состояния или в условиях полного разрушения тиксотропной структуры. В указанных случаях при исследовании вязкостных свойств водоугольной суспензии применяли методы стационарной реологии. При установившемся движении водоугольной суспензии по трубопроводу имеет место равновесное деформационное состояние. При гидравлических испытаниях на трубных установках небольшой длины могут возникать условия полного разрушения структуры. Поэтому часто используется подход, при котором водоугольная суспензия рассматривается как среда со стационарной реологией.

При ламинарном режиме движение жидкости имеет слоистый характер и происходит без перемешивания частиц. Поэтому считаем, что в ламинарном потоке будут иметь место только скорости, параллельные оси трубы,



поперечные же скорости будут отсутствовать. Можно представить себе, что в этом случае движущаяся жидкость как бы разделяется на большое число бесконечно тонких, концентрично расположенных цилиндрических слоев, параллельных оси трубопровода и движущихся один внутри другого с различными скоростями, увеличивающимися в направлении от стенок к оси трубы. При этом скорость в слое, непосредственно соприкасающемся со стенками, вследствие прилипания равна нулю и достигает максимального значения в слое, движущемся по оси трубы.

Таким образом, получим результаты, справедливые для участка трубы с вполне развившимся ламинарным течением. В действительности, жидкость, которая поступает в трубу, должна пройти от входного сечения определенный участок, прежде чем в трубе установится соответствующий ламинарному режиму закон распределения скоростей.

Развитие ламинарного режима в трубе можно представить себе следующим образом. Пусть, например, жидкость входит в трубу из резервуара большого размера и кромки входного отверстия хорошо закруглены. В этом случае скорости во всех точках входного поперечного сечения будут почти одинаковы, за исключением весьма тонкого, так называемого пограничного слоя вблизи стенок, в котором вследствие прилипания жидкости к стенкам происходит почти внезапное падение скорости до нуля. Поэтому кривая скоростей во входном сечении может быть представлена достаточно точно в виде отрезка прямой.

По мере удаления от входа вследствие трения у стенок слои жидкости, соседние с пограничным слоем, начинают затормаживаться, толщина этого слоя постепенно увеличивается, а движение в нем, наоборот, замедляется. Центральная же часть потока (ядро течения), еще не захваченная трением, продолжает двигаться как одно целое, с примерно одинаковой для всех слоев скоростью, причем (так как количество протекающей жидкости остаётся неизменным) замедление движения в пограничном слое неизбежно вызывает увеличение скорости в ядре.

Таким образом, в середине трубы, в ядре, скорость течения все время возрастает, а у стенок, в растущем пограничном слое, уменьшается. Это происходит до тех пор, пока пограничный слой не захватит всего сечения потока, и ядро не будет сведено к нулю. На этом формирование потока заканчивается, и кривая скоростей принимает обычную для ламинарного режима форму.

При возрастании градиента давления частицы, принадлежащие одному слою, начинают вращаться относительно друг друга и при дальнейшем росте градиента скорости могут начать перемещаться в поперечном направлении, т. е. появляется турбулентный режим течения.

В турбулентном потоке каждая отдельно взятая частица жидкости движется по весьма сложной криволинейной траектории, отличной от траектории соседних с ней частиц и, как это подтверждено опытами Рейнольдса [78], перемещается в направлении оси потока, как при ламинарном режиме, но участвует и в беспорядочных поперечных движениях. Скорости, которые имеют движущиеся частицы жидкости в данной точке в данный момент времени, называют мгновенными скоростями в данной точке. Любую мгновенную скорость можно разложить на три составляющие: продольную, направленную параллельно оси потока, и две поперечные составляющие, лежащие в плоскости живого сечения потока – горизонтальную и вертикальную. Изменение величины какой-либо составляющей мгновенной скорости во времени называется пульсацией скоростей. Поскольку мгновенная скорость в данной точке не постоянна, а изменяется во времени, для удобства исследования потока вводится понятие осредненной скорости, представляющей собой среднюю скорость в данной точке за достаточно большой промежуток времени.

Как показывают опыты, несмотря на кажущуюся беспорядочность изменения скорости, величина осредненной скорости за достаточно большое время остается постоянной. Поэтому в турбулентном

потоке вместополя мгновенных скоростей можно рассматривать поле осредненных скоростей.

Итак, под действием пульсации частицы жидкости, движущиеся в главном (осевом) направлении потока, получают, кроме того, также и поперечные перемещения, вследствие чего между соседними слоями жидкости возникает обмен частицами, вызывающий непрерывное перемешивание жидкости. Однако у стенок, ограничивающих поток, имеют место совсем иные, особые условия для движения жидкости. Наличие твердых границ делает здесь поперечные движения частиц невозможными. Поэтому перемешивания жидкости здесь не происходит, и частицы движутся по извилистым траекториям, почти параллельным стенкам.

### 1.2.3. Технология сжигания водоугольного топлива

Сжигание грубодисперсных водоугольных суспензий после их обезвоживания производится аналогично пылеугольному сжиганию рядовых углей.

Свойства ВУТ напоминают свойства топливного мазута (таблица 1.7), за исключением того, что ВУТ обладает более низкой теплотворной способностью и более высокой вязкостью. Сжигание ВУТ в котле или нагревательной печи обычно осуществляется путем его распыления, как и в случае с мазутным топливом. Таким образом, концентрация угля (массовая доля твердой фазы в топливе), крупность частиц и вязкость становятся наиболее важными факторами для сжигания. Далее рассмотрим, какое воздействие эти три фактора оказывают на сжигание [75].

Таблица 1.7 – Характеристики ВУТ

Параметры	ВУТ	МУС*	Водногудроновая эмульсия (контрольный вариант)	Насыщенным углеродом мазут (контрольный вариант)
Твердые частицы	Уголь	Уголь	Гудрон	-
Жидкость	Вода	Мазут	Вода	Мазут
Содержание твердой фазы в	75	50	70-75	-

ВУТ, %				
Эффективная вязкость, мПа·с	500-1500 (при нормальной температуре)	1000-1250 (70°C)	500-1000 (при нормальной температуре)	80-800 (50°C)
Плотность, т/м <sup>3</sup>	1,2-1,3 (при нормальной температуре)	1,1 (70°C)	0,98-1,02 (при нормальной температуре)	0,8-0,95 (15°C)
Низшая теплота сгорания, кДж/кг	17000-21000	36000	30000-32000	43000-46000
Зольность, %	5-10	4-7	0,1-0,3	<0,1

\*МУС – мазутоугольная смесь (мазутоугольное суспензионное топливо высокой концентрации).

ВУТ, как и мазутное топливо, сжигается в процессе его распыления. Горелка состоит из форсунки для распыления топлива, стабилизатора пламени, поддерживающего температуру воспламенения, специальной камеры нагнетания воздуха для сжигания воздушной форсунки. Поскольку по своим характеристикам ВУТ существенно отличается от мазутного топлива, необходимо прилагать все усилия, чтобы сжигание проходило стабильно и чисто.

*Модель факела сжигания ВУТ.* Распыленные капли ВУТ, попадающие в топочную камеру, нагреваются как за счет теплоты радиационного излучения от пламени, так и за счет высокой температуры газообразных продуктов сгорания. Затем процессы развиваются в следующем порядке: испарение влаги, выход летучих веществ, воспламенение. Воспламенившаяся ВУТ сгорает, перемешиваясь со вторичным воздухом, и формирует тем самым условия сгорания для летучих веществ, отделившихся от угольных частиц. Активированный уголь, оставшийся после сгорания летучих, перемешивается с вторичным воздухом для сгорания, формируя слой горения активированного угля. Грубодисперсные частицы перемещаются к выходу топочной камеры еще до завершения сжигания и становятся основной составляющей несгоревших остатков в золе.

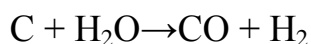
Средний диаметр распыливаемых капель ВУТ больше, чем диаметр тонкодисперсных угольных частиц. Каждая отдельно взятая капля ВУТ состоит из нескольких или нескольких десятков тонкодисперсных

угольных частиц. Если угольные частицы в капле ВУТ спекаются (агломерируют) вовремя высыхания влаги, то из них образуются частицы большего диаметра, чем тонкодисперсные, которые могут попасть в несгоревший остаток.

При сжигании ВУТ имеет место процесс испарения влаги до воспламенения капли ВУТ. Следовательно, чтобы получить стабильное пламя, следует иметь горелку специальной конструкции, которая отличается от горелки для мазутного топлива. Основными конструктивными особенностями горелки ВУТ являются способ получения более тонкодисперсных частиц угля для обеспечения быстрого испарения влаги и специальная организация стабилизации пламени путем циркуляции горючих газов высокой температурой в зону воспламенения.

Поскольку ВУТ сжигается путем распыления, получается более выгодное соотношение топлива и воздуха. Кроме того, увеличивается длина пламени на 20–30 %, по сравнению с тем, что можно получить при сжигании тонкодисперсных угольных частиц.

При сжигании ВУТ имеет место следующая реакция водяного пара в зоне сгорания:



При данной реакции относительная излучательная способность пламени сжигания ВУТ в основной зоне горения становится ниже, чем при сжигании тонкодисперсных угольных частиц.

Температура пламени ВУТ ниже приблизительно на 100°C, чем при сжигании тонкодисперсных угольных частиц, что вызвано расходом теплота скрытую теплоту парообразования содержащейся в ВУТ влаги.

Поскольку топливо хорошо смешивается с воздухом благодаря распылению при сжигании, то, в отличие от сжигания тонкодисперсных угольных частиц объем  $\text{NO}_x$ -соединений, образуемых органическим азотом, содержащимся в топливе (топливных  $\text{NO}_x$ ), увеличивается, а объем  $\text{NO}_x$ -соединений, образуемых азотом содержащимся в

воздухе (термических  $\text{NO}_x$ ), напротив, сокращается из-за низкой температуры пламени, при этом на выходе из топки они находятся на одном уровне.

На рис. 1.8 показаны доминирующие факторы, влияющие на сжигание ВУТ. Кроме конструкции горелки и форсуночного устройства на сжигание ВУТ оказывают сильное влияние характеристики этого топлива. В результате, чтобы получить должный уровень сгорания ВУТ, необходимо контролировать характеристики ВУТ, чтобы они соответствовали требованиям сжигания распыленного топлива.



Рисунок 1.8 – Доминирующие факторы при сжигании ВУТ

*Конструкция горелки.* Используемое топливо (ВУТ) содержит твердые частицы в отличие от используемого мазутного топлива. Следовательно, для горелки, применяемой для сжигания ВУТ, необходимо обеспечить соответствующую систему воспламенения и сжигания, а также удобств обслуживания и износостойкость. В частности, так как ВУТ в основном содержит воду и угольные частицы, требуется, чтобы в горелке обеспечивалось надежное воспламенение и исключалось забивание каналов форсунки твердыми частицами.

Форсунки для распыления в общем подразделяются на 3 основных типа: механические, в которых расщепление осуществляется за счет механического воздействия рабочего органа или энергии подаваемого топлива; пневмомеханические, в которых распыление осуществляется за счет

одновременного воздействия распыляющего агента и энергии подаваемого топлива; пневматические, в которых распыление осуществляется за счет энергии распыляющего агента сжатого воздуха или водяного пара. Имея дело с жидкостью повышенной вязкости, каковой является ВУТ, обычно используют пневмомеханические форсунки. Форсунки этого типа можно подразделить на три вида: внутреннего, среднего и внешнего перемешивания, в зависимости от того, на каком участке происходит перемешивание. Распылитель среднего типа перемешивания является наиболее подходящим с точки зрения объема распыления и его эффективности.

В распыляющем устройстве твердые частицы перемещаются с большой скоростью, что вызывает очень большой износ. Поэтому детали форсунок, где скорости движения ВУТ велики, снабжаются износостойкими вставками, изготавливаемыми из высокопрочных металлических материалов или минералокерамики. С использованием износостойких деталей распыляющее устройство служит в несколько десятков раз дольше, по сравнению с обычными стальными деталями. При этом износостойкость форсунок достигает нескольких тысяч часов. В табл. 1.8 представлен пример особенностей конструкций котла, работающего на газе, мазуте и угле в качестве топлива.

Таблица 1.8 – Основные параметры котла для разных видов топлива

Параметр	Газовое топливо	Мазутное топливо	Угольное топливо
Соотношение объема топки	1	1,3	1,9
Коэффициент площади теплообмена топки	1	1,3	1,7
Норма тепловыделений: на площадь поперечного сечения, МВт, м <sup>2</sup> объем, кВт, м <sup>3</sup> зону горения, МВт/м <sup>2</sup>	6-8 250-500 1,1-1,3	6-8 250-500 1,3-1,7	3-7 100-200 0,8-1,3
Поток тепла к стенам с водяным охлаждением, кВт/м <sup>2</sup>	650	450-750	250-600
Температура газа на выходе из топки, °С	1250-1450	1250-1450	1050-1350
Скорость газа в части конвективного нагрева, м/с	35	20-35	10-20
Сечение для прохода газов в части конвективного нагрева, мм: более 1050 °С 900-1050 °С менее 900 °С	50 - -	100-180 75-100 40-50	150-750 100-350 50-150

В случае, когда в качестве топлива используется ВУТ, следует учитывать изменение поглощения теплоты в топке и на участке конвективной теплопередачи, так как ВУТ представляет собой топливо с большим содержанием влаги [75].

#### **1.2.4. Критерии экоэффективности использования бинарных топливных систем**

##### **1.2.4.1. Эффективность использования водомазутных эмульсий котельных агрегатах**

Исследования по повышению экономичности и экологической чистоты тепловых установок на жидком топливе чрезвычайно актуальны. Одним из действенных средств достижения этих требований служат топливные эмульсии (ТЭ): вода – мазут, вода – дизельное топливо, вода – мазут – угольная пыль. Расчеты и экспериментальные данные однозначно говорят о том, что перевод котлов на сжигание ВТЭ является целесообразным.

*Основные проблемы мазутного хозяйства предприятий.* При сжигании мазута на котельных и ТЭЦ приходится сталкиваться с проблемами, которые влияют на надежность работы энергетического оборудования и приводят к неоправданным затратам топлива и загрязнению атмосферы. Следует отметить следующие проблемы [2]:

- Обводнение мазута при разгрузке, транспортировке, хранении и поддержании в горячем резерве неизбежно при используемых технологиях. После того, как вода отстоится, она может быть слита из емкости, но лишь частично. Значительная ее доля неравномерно распределяется по объему мазута, что и является причиной проблем, возникающих при горении топлива.

- Ухудшение качества поставляемого в настоящее время мазута вследствие интенсификации переработки нефти (с целью получения большего количества светлых продуктов), приводит к повышению вязкости и температуры вспышки мазута. Использование вязких и тяжелых мазутов сопряжено со значительными трудностями как при хранении, так и при сжигании.



- Старение мазута в процессе длительного хранения. Из мазута испаряются легкие фракции, что приводит к повышению его вязкости и температуры вспышки. Как правило, после 2-3 лет хранения сжигание такого мазута становится проблематичным, и его приходится заменять более свежим, со всеми неизбежными затратами.

- Загрязнение окружающей среды продуктами сгорания мазута (оксиды азота, сажа, бенз(а)пирен) и сбросными водами, содержащими нефтепродукты.

- Отложения сажи, копоти и кокса из-за неполного сгорания топлива, что вынуждает останавливать котлы для профилактических работ каждые 20-25 дней.

- Удаление воды из объема мазута сопряжено с потерями времени и дополнительными денежными затратами.

Указанные ранее проблемы снимаются путем приготовления водотопливных эмульсий (ВМЭ) с помощью описанной в работе [80] технологии гидродинамической волновой обработки жидких сред.

*Структура и механизм сгорания водомазутной эмульсии.* Углеводороды обычного мазута находятся в агрегатированном (связанном) состоянии. При поджигании распылённых горелкой капель такого топлива процесс горения начнется на активной стороне каждого большого, «слипшегося» полимерного звена – кластера. При этом сгорание парафинов или серы будет неполным (что приводит к токсичным выбросам). Несгоревший мазут откладывается на поверхностях теплообменников и снижает КПД котла. Простое перемешивание смеси мазута и воды (даже интенсивное) не приводит к созданию мелкодисперсной эмульсии. Вода по-прежнему будет находиться в смеси в виде слишком крупных фрагментов, препятствующих эффективному горению топлива [79].

Правильное диспергирование обводнённого мазута влечёт целый ряд положительных последствий:

- рвутся кластеры тяжёлого топлива, при этом образуется большое количество активных сторон молекул, которые вступают в процесс сгорания значительно быстрее;

- происходит разрыв слабых молекулярных связей, с образованием углеводородов более лёгкого состава;

- вода переходит в мелкодисперсное состояние (что не тормозит горение так, как крупные вкрапления воды) с образованием в топке котла свободных радикалов Н и ОН, которые участвуют в процессе горения как катализаторы. В ВТЭ, полученной на волновом диспергаторе, вода разбивается на капли размером 4-15 мкм, капли воды равномерно распределяются по всему объёму топлива и получают электрический заряд. На них происходит налипание углеводородного топлива с образованием мицеллы – капли воды внутри топливной оболочки. Капли воды не соединяются в более крупные из-за наличия углеводородной оболочки, а оболочка топлива крепко держится на капле (из-за наличия в капле заряда).

Дисперсная структура ВМЭ обеспечивает вторичный распыл топлива в пламени (рис. 1.9, 1.10). Мицелла, попавшая в зону горения, начинает нагреваться. Температуры кипения воды и мазута существенно отличаются (примерно на 200 град. С). Вода резко вскипает, а мазут в это время остается пока еще в жидком состоянии и препятствует испарению капель воды.

При достижении внутри мицеллы критического давления происходит микровзрыв (перегретый водяной пар разрывает топливную оболочку и распыляет ее). Происходит многократное увеличение площади соприкосновения топлива с кислородом воздуха, что равнозначно распылению топлива при давлении на форсунках в 150-300 кг/см<sup>2</sup>. Экономия происходит за счет более полного сгорания исходного мазута.

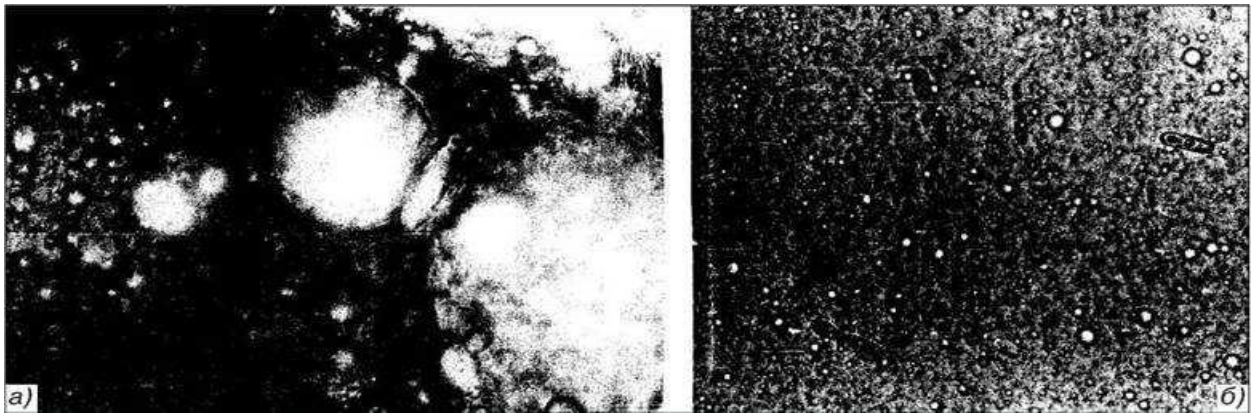


Рисунок 1.9–Микрофотографии структуры мазута до (а) и после (б) диспергирования

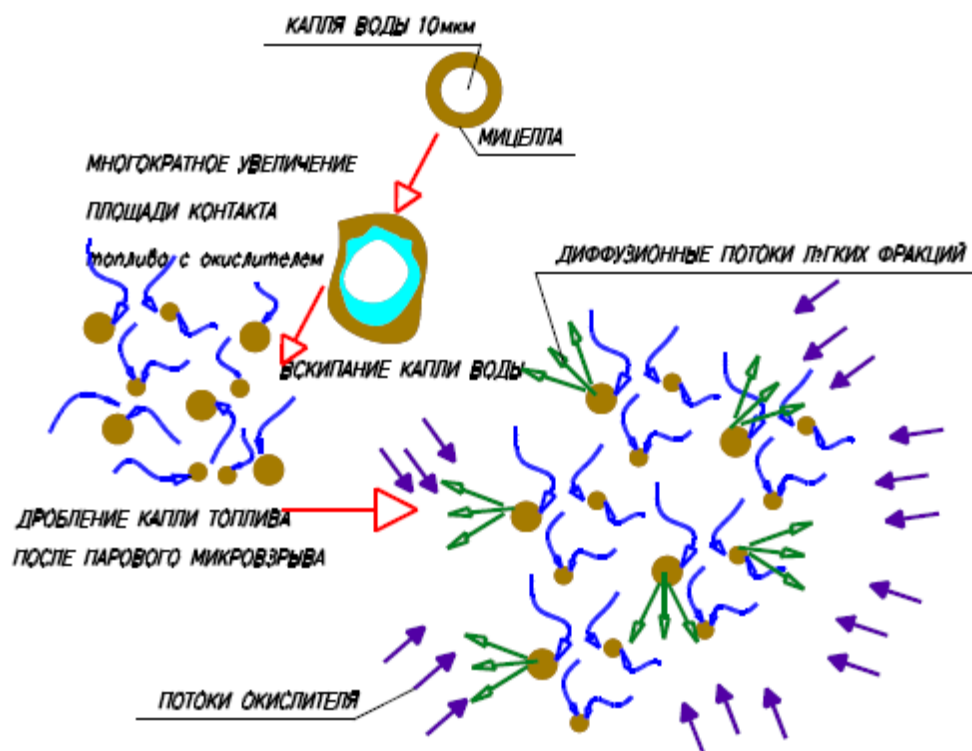


Рисунок 1.10 – Процесс горения капли водомазутной эмульсии

*Оценка экологической и экономической эффективности ВМЭ.* Применение эмульгирования мазута позволяет повысить эффективность сжигания топлива и добиться прироста КПД котлоагрегата за счет следующих эффектов[81]:

- наличие в сжигаемом мазуте воды при обычном гнездовом неравномерном ее распределении в виде крупных капель, линз и др. обязательно влечет за собой падение КПД котлоагрегата из-за неравномерности горения,

помимо дополнительного расхода топлива на испарение воды. Даже при сжигании мазута с кондиционным содержанием воды (до 5%) среднее эксплуатационный коэффициент избытка воздуха оказывается выше оптимального на 5,5 % и среднее эксплуатационный КПД котлоагрегата падает на 0,5–1,1 %. При обводненности мазута на уровне 10%-15% КПД котлоагрегата уменьшается по меньшей мере на 2,0–3,5%. Таким образом, эффективное использование обводненных мазутов возможно лишь при условии равномерного распределения воды в мелкодисперсном виде по всему объему;

- как правило, сжигание мазутов ведется при заметных избытках воздуха ( $\alpha=1,2$  и более), что ведет к росту потерь тепла с уходящими газами. Обычно причиной повышенных избытков воздуха является недостаточное качество распыла топлива и смешения топлива с дутьевым воздухом. Применение водомазутных эмульсий позволяет повысить качество сжигания за счет внутритопочного дробления и вести сжигание на пониженном дутье без увеличения недожога, вплоть до значений  $\alpha$  близких к единице;

- поддержание близких к номинальному значений КПД теплоагрегата при работе на режимах, меньших номинального, что достигается за счет эффекта вторичного дробления капель эмульсии в топке;

- перевод котлоагрегата на режимы сжигания с малыми избытками воздуха позволяет понизить температуру точки росы уходящих газов ориентировочно до 100°С. Это, в свою очередь, существенно уменьшает степень сернокислотной коррозии оборудования и позволяет увеличить КПД теплоагрегата за счет рекуперации тепла уходящих газов;

- уменьшение штрафных санкций за счет снижения объемов вредных выбросов в окружающую среду. Применение водомазутных эмульсий позволяет уменьшить содержание вредных веществ в дымовых газах, при этом  $SO_2$ ,  $NO_x$ ,  $SO_x$  в среднем в два раза, сажи и пыльных частиц в 3-4 раза;

- использование в качестве топлива горючих отходов различных производств (например, коксохимических, нефтеперерабатывающих и т.д.),

стоимость которых существенно ниже стоимости мазута. В эмульгированном виде эти отходы можно сжигать без ущерба для экологии;

- утилизация в составе водомазутной эмульсии обмазанных вод, отработанных масел;

- гомогенизация подаваемого на сжигание мазута, обеспечивающая разрушение отдельных агрегатов и кластеров длинноцепных молекул, и эмульгирование не удаляемой доли воды в свою очередь повышает полноту и качество сжигания;

- увеличение количества отдаваемого теплоносителю тепла за счет меньшего загрязнения поверхностей нагрева, что позволяет поднять средний за время кампании КПД теплоагрегата.

Еще одним важным фактором, характеризующим эффективность использования водотопливных эмульсий в котельно-топочных процессах, является повышение эффективности и долговечности топочного оборудования. По некоторым зарубежным данным перерасход топлива из-за загрязнения поверхностей нагрева в котлах сажистыми и коксовыми частицами может превысить 30%-35%. При сжигании эмульсии часть капель последней долетает до поверхностей нагрева и взрывается на них, что способствует не только предотвращению отложений, но и очистке этих поверхностей от старых сажистых образований. Одной из серьезных проблем, возникающих при сжигании топочных мазутов, является большое содержание в них серы. Соединения серы уносятся с поточными газами, загрязняя атмосферу, а при использовании высокосернистых мазутов в металлургии частично переходят в расплав [82].

Ориентировочные данные об эффективности перечисленных факторов при использовании водомазутных эмульсий применительно к котлоагрегатам представлены в таблице 1.9 [83].

Таблица 1.9 – Эффективность использования водомазутной эмульсии в котлах

Перечень эффектов, связанных с применением водомазутных эмульсий	Возможная экономия сжигаемого топлива
Перевод имеющейся в подаваемом на сжигание мазуте воды в мелкодисперсное состояние путем эмульгирования.	До 2%
Уменьшение коэффициента избытка воздуха в топке на 0,1	0,7%
Уменьшение температуры уходящих газов на 10°С	0,6%
Подогрев питательной воды в водяном экономайзере на 10°С	1,6%
Уменьшение температуры питательной воды на входе в водяной экономайзер на 10°С	0,24%
Снижение выброса сажистых частиц	0,2%
Поддержание чистоты теплообменных поверхностей котла.	до 2%
Уменьшение температуры подогрева мазута на 30°С	до 1%
Замена форсунок парового распыла на механические форсунки	до 1%
Поддержание номинального КПД теплоагрегата при работе на режиме, составляющем 75% от номинального	0,7%
Потери топлива на испарение воды в составе эмульсии	0,8%
Возможная суммарная экономия топлива (с учетом потерь топлива на испарение воды в составе эмульсии).	до 10 %

Таким образом, совокупная реализация всех рассмотренных положительных моментов, связанных с использованием в качестве жидкого котельного топлива тонкодисперсных ВМЭ, может обеспечить существенное уменьшение удельных расходов топлива на выработку единицы тепловой энергии в отопительных и производственных котельных (тепловой и электрической энергии для тепло-электростанций - ТЭС), технологических печах и снижение экологической нагрузки на окружающую природную среду.

#### 1.2.4.2. Экологические аспекты использования ВУС

Общее потребление коммерческих энергетических ресурсов в мире в 1990 г. составило 11,5 млрд. т.у.т., из них 87% приходилось на долю органического топлива, 6% - ядерной энергии и остальное 7% - гидроэнергии. Среди органических топлив около трети приходится на уголь, т.е. на топливо,

содержащее в продуктах горения в расчете на единицу энергосодержания наибольшее количество веществ, загрязняющих природную среду. Таким образом, дальнейшее развитие мирового энергетического хозяйства и, в первую очередь, энергетические развитых стран, в том числе России, может в перспективе сдерживаться не недостатком первичных энергетических ресурсов, а негативным воздействием объектов топливно-энергетического комплекса и энергопотребляющих установок на окружающую среду [84].

По условиям горения и уровню выгорания углерода ВУС существенно отличается от угля и приближаются к жидким топливам. Минеральные компоненты угля при выгорании капли агломерируются, образуя высокопористые сферы, что позволяет вести процесс горения с малым избытком воздуха. Мелкодисперсные частицы золы при сгорании объединяются в крупные (0,3-0,5 мкм), прочные пористые ксеносферы, которые легко выделяются в обычных механических сепараторах. Степень улавливания таких зольных агломератов достигает 99-99,5%, что резко сокращает выбросы твердых частиц в атмосферу. Особенность горения капель ВУС состоит в том, что в зоне горения происходит восстановление оксидов азота и серы, в результате чего сокращаются в 1,5-2 раза их выбросы по сравнению с углем, не требующее создания дополнительных систем очистки продуктов горения от вредных веществ перед их выбросом в атмосферу. По сравнению с углем сжигание ВУС практически предотвращает образование летучей золы, вдвое снижает образование оксидов углерода, в 6-8 раз оксидов азота. Полнота выгорания углерода достигает 99,5%.

Проведенное сжигание суспензии на ТЭЦ-5 г. Новосибирск подтвердило известные закономерности по снижению вредных выбросов ( $\text{NO}_x$ , пыли, бенз[а]пирена,  $\text{SO}^2$ ) по сравнению с пылеугольным сжиганием. Причем для приготовления ВУС можно использовать технологическую воду в качестве жидкой фазы. Шахтные воды загрязнены угольно-породными частицами, бактериями, солями. Использование такой воды снизит экологическую нагрузку на экосистему. Оценены возможные экологические последствия при

аварийных разливах суспензии, используемой на трубопроводе «Белово-Новосибирск». Установлено, что при разливе суспензии опасность загрязнения почвы невелика, так как проницаемость в почву ВУС незначительна [85].

Таким образом, по сравнению с пылеугольным сжиганием, использование ВУС на всех стадиях (от приготовления до сжигания) является более чистым производством.



## ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКОЕ И ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1. Характеристика исходного сырья

Для экспериментов по приготовлению суспензий в работе использована шихта с содержанием бурого угля от 5 до 50 %. В качестве твердой фазы для приготовления ВУС подавался каменный уголь марки Д кузнецкого угольного бассейна, бурый уголь марки Б2 Березовского месторождения Канско-Ачинского угольного бассейна и смесь этих углей. Физико-химический состав углей приведен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Физико-химические характеристики используемых углей

Марка угля	Содержание, % *										
	$W_t^r$	$W_t^u$	$A^{d**}$	$V^{daf***}$	$C_0^d$	$H_0^{daf}$	$S_t^{daf}$	$N^{daf}$	$O_0^{daf}$	$(HA)_t^{daf}$	$Q_s^{daf}$ , МДж/кг
Д	9,1	7,7	19,8	42,9	79,2	5,3	0,28	0,95	14,3	-	31,5
Б2	17,7	15,6	4,9	49,8	72,2	4,7	0,24	0,86	22,0	34,8	27,8

\*  $W_t^r$  – влаги рабочей;  $W_t^u$  – влаги гигроскопической;  $A^d$  – зольности;  $S_t^{daf}$  – серы;  $V^{daf}$  – летучих;  $C_0^d$  – углерода;  $H_0^{daf}$  – водорода;  $O_0^{daf}$  – кислорода;  $N^{daf}$  – азота;  $(HA)_t^{daf}$  – куминовых кислот;  $Q_s^{daf}$  –;  $d^{**}$  – содержание на сухую массу угля;  $daf^{***}$  – на горючую массу угля.

В качестве жидкой фазы для получения ВУС в лабораторном масштабе использовали питьевую воду. При получении ВУС на промышленном оборудовании использована технологическая вода Ачинского глиноземного комбината (АГК), химический состав которой приведен в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Физико-химический состав технологической воды

Показатель	Единица измерения	Значение
рН	-	8,2-9,4
Жесткость общая	Мг-экв/л	2,0-2,8
Щелочность общая	-«-«-	1,6-1,7
Щелочность гидрокарбонатов	-«-«-	1,5-2,2
Окисляемость (ХПК)	-«-«-	18,2-22,1
Минеральный состав	-«-«-	229-280
Сухой остаток	-«-«-	174-212
Содержание: хлоридов	-«-«-	0,8-3,4
сульфатов	-«-«-	38,4-33,6
нитратов (по азоту)	-«-«-	0,4
карбонатов	-«-«-	0-18
гидрокарбонатов	-«-«-	122-152
натрия	-«-«-	21,1-32,0
кальция	-«-«-	19,7-32,0

Продолжение таблицы

магния	-«-«-	5,1-6,0
железа	-«-«-	0,6-0,9
алюминия	-«-«-	1,2-5,1
калия	-«-«-	9,8-17,0

В качестве добавок использовали технические и модифицированные лигносульфонаты Красноярского целлюлозно-бумажного комбината.

Таблица 2.3 – Характеристика лигносульфонатов

Добавка	Содержание сухих веществ, %	Молекулярная масса, а.е.м.	pH
ЛСТ	54,5	$31 \cdot 10^3$	5,5
ЛСМ 1	45,0	$48 \cdot 10^3$	9,3
ЛСМ 2	52,0	$52,1 \cdot 10^3$	8,0
ЛСМ 364	50,0	$50,4 \cdot 10^3$	5,0
ЛСМ 363	50,0	$50,2 \cdot 10^3$	6,5

При получении ВУС в опытно-промышленном масштабе использовали Березовский уголь, физико-химические характеристики которого менялись в зависимости от поставки с угольного склада (таблица 2.4).

Таблица 2.4 – Физико-химические характеристики угля, используемого в опытно-промышленном получении ВУС

№ пробы	Содержание, % *								
	$W_t^r$	$A^d$	$V^{daf}$	$C^{daf}$	$H^{daf}$	$S_t^d$	$N^{daf}$	$O^{daf}_t$	$(HA)^{daf}_t$
1	28,1	27,6	53,4	72,0	5,0	0,9	1,0	21,1	47,8
2	31,3	26,9	63,6	73,2	5,1	1,1	0,8	17,6	37,2
3	32,4	17,6	51,2	70,1	4,8	0,8	0,8	23,1	54,2
4	25,4	10,6	50,9	71,5	5,1	0,5	0,8	22,3	55,8
5	27,9	9,1	45,0	72,3	4,8	0,6	0,9	20,9	37,2
6	27,3	6,5	49,5	68,6	3,8	0,3	1,2	25,9	28,3
7	28,3	6,2	52,5	69,0	4,3	0,2	0,8	25,7	29,9
8	33,0	13,1	43,5	72,0	4,8	0,9	1,3	20,4	33,4

## 2.2. Методика получения водоугольной суспензии

В лабораторном масштабе получения ВУС производилось в режиме одностадийного мокрого помола угля в лабораторной вибромельнице производительностью 2 кг/ч и в шаровой барабанной мельнице периодического действия типа МБЛ-028. Перед подачей в мельничный аппарат уголь подвергался дроблению до размера частиц не более 3 мм. В случае получения ВУС на основе смеси углей разной стадии метаморфизма, подготовка топлива к

переработке на ВУС включала после дробления до 3мм шихтовку углей в необходимой пропорции.

Количество угля и воды, подаваемых в мельничный аппарат, определяли расчетным путем по массе сухого угля таким образом, чтобы концентрация суспензии соответствовала заданному значению. Время измельчения в мельнице определялось эмпирически по выходу частиц класса менее 0,05мм. Уголь измельчали преимущественно до размера 200мкм по условиям эффективного сжигания пылевидного бурового угля на ТЭЦ. Полученные суспензии гомогенизировали в мешалке в течение 5-15 минут при 800 об/мин.

Опытно-промышленные испытания проводили на базе имеющегося размольного оборудования в экспериментальном цехе АГК, где была смонтирована технологическая линия по производству ВУС, которая обеспечивала производительность по суспензии от 4 до 21 т/ч.

Получение ВУС в масштабах крупнотоннажного производства проводили на промышленном оборудовании цементного завода Ачинского глиноземного комбината (АГК) производительностью 160-250 т/ч. Характеристики аппаратного обеспечения получения буроугольных ВУС представлены в таблице 2.5.

Испытания суспензии на статическую стабильность в опытно-промышленном масштабе проводили в седиментационных колоннах методом отбора проб и их исследования на содержание твердой фазы ВУС и гранулометрического распределения частиц угля в суспензии.

Определение динамической стабильности проводились на гидродинамическом стенде. Определение влагоемкости угля проводились по ГОСТ 8858-76.

Таблица 2.5 – Техническое обеспечение получения ВУС

Наименование	Характеристики
Кран грейферный	$N_{дв}=57,5 \text{ кВт}$
Питатель пластинчатый	Объем $15 \text{ м}^3$
Дробилка щековая	$Q=30-60 \text{ т/ч}$ ; $N_{дв}=2.8 \text{ кВт}$ ; $n=980 \text{ об/мин}$
Транспортер ленточный	$13,5 \times 0,5 \text{ м}$ ; $N_{дв}=2,8 \text{ кВт}$ ; $n=950 \text{ об/мин}$
Транспортер ленточный	$42,7 \times 0,5 \text{ м}$ ; $N_{дв}=4,5 \text{ кВт}$ ; $n=950 \text{ об/мин}$

Дробилка конусная КСД-1200А	$Q=18-90\text{т/ч}$ ; $N_{\text{дв}}=75\text{ кВт}$ ; $n=730\text{об/мин}$
Транспортер ленточный	$83\times 0,5\text{м}$ ; $N_{\text{дв}}=10\text{кВт}$ ; $n=950\text{об/мин}$
Транспортер реверсивный	-
Бункер	Объем $40\text{м}^3$
Питатель тарельчатый	$D=1600\text{мм}$ ; $N_{\text{дв}}=2,5\text{кВт}$ ; $n=1000-3000\text{об/мин}$
Весоизмеритель ленточный	$Q=0-16\text{ т/ч}$
Счетчик расходы воды ВД-50	-
Мельница шаровая ШР-4	$D=2100\text{мм}$ ; $L=1500\text{мм}$ ; $Q=15\text{т/ч}$ ; $N_{\text{дв}}=160\text{ кВт}$ ; $n_{\text{дв}}=730\text{об/мин}$ ; $n_{\text{мельницы}}=24,5\text{об/мин}$ ; шаровая нагрузка $12\text{т}$
Мешалка	$6\text{м}^3$
Насос ЗГРТ	$Q=50\text{м}^3$ ; $N_{\text{дв}}=7\text{кВт}$
Мельница СМ-436	$D=1500\text{мм}$ ; $L=5600\text{мм}$ ; $Q=5\text{т/ч}$ по сухому углю; $N_{\text{дв}}=100\text{кВт}$ ; $n_{\text{дв}}=725\text{об/мин}$ ; $n_{\text{мельницы}}=28\text{об/мин}$
Мешалка	$50\text{м}^3$ ; $N_{\text{дв}}=4,5\text{ кВт}$
Мерники добавок	-

### 2.3. Определение реологических характеристик суспензий

Полученные ВУС анализировали на массовую долю твердой фазы, гранулометрический состав, вязкость и стабильность. Массовую долю твердой фазы определяли высушиванием при  $105^\circ\text{C}$  (ГОСТ 11014-84). Содержание мелких классов до  $50\text{ мкм}$  в суспензии составило в среднем  $75\%$ . Размер частиц определяли влажным фракционированием на ситах (ГОСТ 2093-82). Реологические характеристики измеряли на ротационном вискозиметре «Реотест-2» при скорости сдвига  $0,3-145,8\text{ с}^{-1}$  со стандартной измерительной системой цилиндров «Н». Реологические испытания проводили при температуре  $25^\circ\text{C}$ . Реологические характеристики ВУС оценивались по структурной вязкости ( $M_c$ ), пределу текучести ( $T_0$ ), коэффициенту консистенции ( $K$ ) и индексу потока ( $n$ ).

«Реотест-2» представляет собой систему коаксиальных цилиндров, включающих измерительный цилиндр, измерительный сосуд и термостатируемый сосуд для поддержания необходимой температуры. Исследуемое вещество заливалось в наружный неподвижно устанавливаемый цилиндр. В зависимости от предполагаемой вязкости измерение производилось с использованием одного из пяти цилиндров, имеющих различные геометрические размеры. Количество измеряемого вещества колебалось от  $10$

до 50мл, что определялось размером цилиндра. «Реотест-2» позволяет работать при 24 различных числах оборотов или градиентах сдвига благодаря 12-ти ступенчатому реверсивному редуктору с синхронным двигателем. Замеры начинали при низких значениях скоростей сдвига, постепенно повышая их (Iв, Ia, IIв, IIа). Показания отсчитывали на индикаторном приборе. Увеличение скорости сдвига производили путем увеличения скорости вращения измерительного цилиндра, переключением редуктора (например, последовательностью переключения ступеней 1а, 2а, 3а,... 12а). Если показания на индикаторном приборе зашкаливали, то прибор переключали на 2-й диапазон работы.

Между отсчитываемыми измеренными значениями и реологическими параметрами имеет место следующая взаимосвязь. Сдвигающее напряжение  $\tau_{\text{ч}}$  и скорость сдвига  $D_{\text{ч}}$  относятся к радиусу внутреннего цилиндра коаксиальной цилиндрической системы. Для сдвигающего напряжения  $\tau_{\text{ч}}$ , действующего в исследуемом материале, получается:

$$\tau_{\text{ч}} = Z \cdot \alpha,$$

где  $\tau_{\text{ч}}$  – сдвигающее напряжение ( $10^{-1}$  Па),  $Z$  – постоянная цилиндра ( $10^{-1}$  Па деление шкалы),  $\alpha$  – отсчитываемое значение шкалы на индикаторном приборе (деление шкалы). Скорость сдвига  $D_{\text{ч}}(\text{с}^{-1})$ , называемая часто “скоростью деформации” указывает перепад(градиент) скоростей в кольцевой щели. Скорость сдвига указана для всех ступеней скорости вращения (число оборотов) и измерительных устройств, в прилагаемой к прибору, таблице ступеней. Скорости сдвига, указанные в таблице действительны для частоты сети уравной 50 ГЦ. Отклонение в частоте сети от данного значения требует корректировки скорости сдвига по следующей формуле:

$$D_{\text{чк}} = D_{\text{х}} \cdot \nu / 50, \quad (12)$$

где  $D_{\text{чк}}$  – скорректированное значение скорости сдвига ( $\text{с}^{-1}$ ),  $D_{\text{ч}}$  – скорость сдвига по таблице ступеней ( $\text{с}^{-1}$ ),  $\nu$  – частота сети (Гц). По измеренному сдвигающему напряжению  $\tau_{\text{ч}}$  и скорости сдвига  $D_{\text{ч}}$  вычисляется динамическая вязкость  $\eta$ .

$$\eta = \tau_{\text{ч}} \cdot 100\% / D_{\text{ч}},$$

где  $\eta$  – динамическая вязкость (МПа·с),  $\tau_{\text{ч}}$  – сдвигающее напряжение ( $10^{-1}$  Па),  $D_{\text{ч}}$  – скорость сдвига ( $\text{с}^{-1}$ ).

Исходя из неньютоновского характера течения исследуемых систем, значения вязкости, полученные для разных ступеней (при различных числах оборотов) сильно отличаются друг от друга, имея более близкие значения для последних ступеней, примерно с 9 по 12, т.е. когда происходит достаточно полное разрушение структуры. Поэтому в практических расчетах вычисляли “пластическую” или “структурную” вязкость. С этой целью сначала суммировали величины полученных числовых значений вязкости и находили среднюю цифру для диапазонов Iв, Ia, IIв, IIа, с 9 по 12 позиции, затем получив таким образом четыре величины (или меньше, если провести измерение на обоих диапазонах было невозможно), опять находили среднюю величину, которую и принимали за окончательное значение структурной вязкости.

## **ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ И ПОЛУЧЕНИЕ ВУС**

### **3.1. Получение стабильных водоугольных суспензий**

Для получения данных о влиянии на эксплуатационные характеристики пластифицирующих добавок, физико-химических характеристик исходного угля, температурных воздействий был проведен ряд исследований.

#### **3.1.1. Влияние качества несущей среды на свойства водоугольных суспензий**

В работе были получены и исследованы ВУС на основе бурых углей марки Б2 Канско-Ачинского угольного бассейна. Процесс получения водоугольной суспензии включал следующие операции: дробление исходного угля до 3 мм; тонкий помол угля в мельнице совместно с водной фазой; перемешивание.

В качестве размалывающего устройства использовалась мельница МБЛ–100. Количество угля и воды, подаваемых в мельничный аппарат, определяли расчетным путем по массе сухого угля таким образом, чтобы концентрация суспензии соответствовала заданному значению. В мельничной установке уголь измельчали преимущественно до класса 0–0,4 мм. Максимальный размер частиц не превышал 1 мм. Содержание классов менее 0,05 мм составляло 50–70 %. Время измельчения в мельнице в среднем составляло 40–60 минут.

Полученная ВУС анализировалась на массовую долю твердого, гранулометрический состав, реологические характеристики.

Содержание твердой фазы в ВУС определяли высушиванием при температуре 105°C, гранулометрический состав – методом влажного фракционирования на ситах по стандартной методике. Реологические характеристики изучали на ротационном вискозиметре «Реотест-2» при скорости сдвига 0,3–145,8 со стандартной измерительной системой цилиндров «Н».

Задачей работы было определение возможных источников технической воды для приготовления водоугольных суспензий и исследование влияния состава этой воды на реологические свойства суспензий.

Исследованы дренажные воды, бытовые и промышленные стоки (разрез «Березовский», Березовская ГРЭС).

Химический анализ технических вод показывает, что они в сравнении с водопроводной имеют повышенную жесткость и высокое содержание солей натрия, кальция, магния и хлоридов. Общее солесодержание в технических водах выше в 4–5 раз, чем в водопроводной воде. Сточные воды в сравнении с дренажными характеризуются высоким содержанием анионов хлора (в 15 раз), а по общему содержанию солей различаются незначительно (в 1,2 раза). Высокое содержание хлоридов в очищенных стоках обусловлено их обработкой хлорирующими препаратами с целью дезинфекции.

На рисунке 3.1 показано влияние используемой воды на структурную вязкость ВУС с разным содержанием твердой фазы. Для сравнения применялась дистиллированная вода, которая характеризуется отсутствием солей. Реология сравнивалась при одинаковых условиях приготовления суспензий.

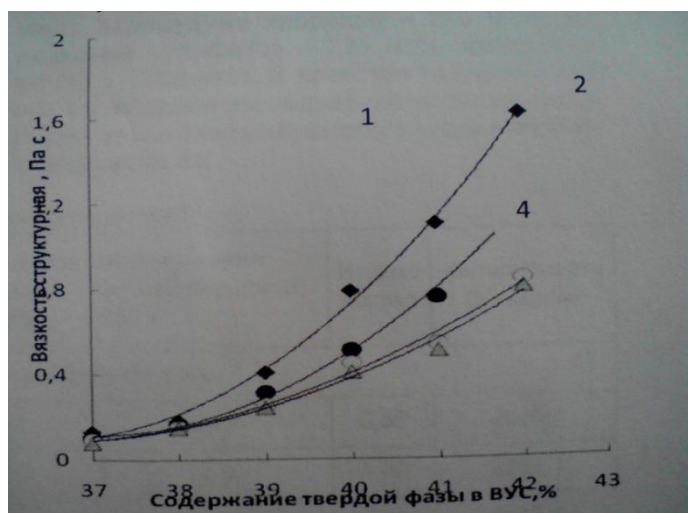


Рисунок 3.1 – Зависимость структурной вязкости ВУС от содержания твердой фазы при использовании технической воды: 1 – сточная; 2 – дренажная; 3 – водопроводная; 4 – дистиллированная



Показано, что ВУС на основе технической воды, по сравнению с водопроводной и дистиллированной, характеризуется повышенными значениями вязкостных параметров. Причем, эти различия наиболее существенны в области высоких содержаний твердой фазы, при высокой плотности упаковки и сильных межмолекулярных взаимодействиях между частицами угля. Реологические характеристики суспензий, приготовленных на сточной воде выше, чем у суспензий с использованием дренажной воды. Очевидно, высокое содержание именно ионов хлора в сточной воде отрицательно влияет на текучесть ВУС. Дистиллированная вода по оказываемому влиянию на реологические свойства суспензий практически равнозначна водопроводной.

Использование в качестве пластификаторов лигносульфонатных и щелочных добавок улучшает реологические характеристики ВУС. Однако характер этой зависимости сохраняется таким же, что и без применения добавок. Сравнительная оценка вязкотекучих характеристик суспензий показала, что эффективность снижения динамического напряжения сдвига и структурной вязкости с добавками щелочи и модифицированными лигносульфонатами (КБП) от вида воды располагается в следующем ряду: водопроводная > дренажная > сточная. Эффективность действия добавок снижается с увеличением количества содержащихся в воде солей. Для получения той же степени снижения вязкости ВУС с техническими водами в сравнении с водопроводной необходимо повысить расход добавки КБП примерно в 1,5 раза, а NaOH – в 1,3 раза.

В ходе работы исследована так же возможность использования в качестве жидкой фазы сточных вод после гидрозолаудаления. Эксперименты по приготовлению ВУС проводились с использованием одной сточной воды и совместно с пластификатором НФУ. Техническая вода имела следующие характеристики: показатель pH – 12,1, жесткость общая – 17,5 мг-экв/л, жесткость кальциевая – 15 мг-экв/л, щелочность общая - 10,2 мг- экв/л, содержание хлоридов – 380 мг/л, содержание сульфатов – 235 мг/л,

солесодержание – 1750 мг/л. В качестве твердой фазы при проведении исследований использовался бурый уголь Канско-Ачинского угольного бассейна марки Б2.

Таблица 3.1. Характеристика ВУС

Массо- вая доля твердого, %	Вязкость дифферен- циальная при $10\text{с}^{-1}$ , Па·с	Вязкость структур- ная, Па·с	Динамичес- кое напря- жение сдвига, Па	Коэффициент консистентно- сти, $\text{Па}\cdot\text{с}^n$	Индекс потока	Калорийность $Q_i^r$ , ккал/кг
с использованием только сточной воды						
52,6	9,25	3,82	33,1	23,6	0,58	2866,5
51,3	2,87	2,2	13,2	2,4	1,05	2780,9
49,8	0,88	1,1	4,02	0,52	1,21	2682,2
на сточной воде с пластификатором НФУ						
52,93	2,56	1,84	6,13	3,25	0,896	2882,0
52,44	2,01	1,38	4,87	2,75	0,863	2849,9
52,11	1,39	0,93	3,33	1,96	0,850	2828,3

В таблице 3.1 представлены результаты экспериментов по приготовлению ВУС с использованием только сточной воды и с пластификатором НФУ в количестве 1 % в пересчете на активное вещество. Следует отметить значительное снижение вязкости при высоких значениях массовой доли твердой фазы в ВУС. Аналогично происходит и снижение динамического напряжения сдвига. Это обусловлено тем, что величина предела текучести зависит от структуры суспензии. Полученные результаты показали, что наиболее низкими реологическими показателями характеризуются суспензии, приготовленные на сточной воде с пластификатором НФУ.

С целью увеличения калорийности исследовалась так же возможность получения ВУС из смеси углей различной степени метаморфизма с применением сточных вод после гидрозолоудаления в опытно-промышленном масштабе. На опытно-промышленном стенде (рисунок 3.2) производительностью 10 т/ч проведены испытания по получению ВУС из шихты бурого угля марки Б2 и каменного марки Д в процентном отношении 70:30.

Шихту со склада (1) подавали грейферным краном (2) в бункер (3), из которого пластинчатым питателем (4) подавали в щековую дробилку (5).

Дробленый уголь поступал с ленточных транспортеров (6), (7) в конусную дробилку (8), а затем по ленточному транспортеру (10) и реверсивным (9), (11) поступал в бункер (12), из бункера уголь через тарельчатый питатель (13) подавался на ленточный весоизмеритель (14) и дозировался в шаровую мельницу (17). Одновременно в мельницу через расходомер (16) подавалась вода и водный раствор пластификатора из мерников (25), (26). Из шаровой мельницы суспензия самотеком поступала в емкость с мешалкой (18) и далее насосом (19) в центробежную мельницу (20). После центробежной мельницы суспензия самотеком поступала в емкость с мешалкой (21) и далее насосом (22) в емкость объемом 40 м<sup>3</sup> с мешалкой для хранения, откуда насосом (24) перекачивалась в автоцистерны для перевозки на ТЭЦ для опытного сжигания. Установка была оборудована контрольно-измерительной аппаратурой.

Рисунок 3.3 показывает, что использование в качестве несущей среды сточной воды позволяет снизить структурную вязкость ВУС по сравнению с питьевой и получить водоугольные суспензии с содержанием твердой фазы 48–50 % при значениях вязкости в пределах 1 Па·с. В этом случае содержание твердой фазы на 5–7 % больше, чем в ВУС из одного бурого угля.

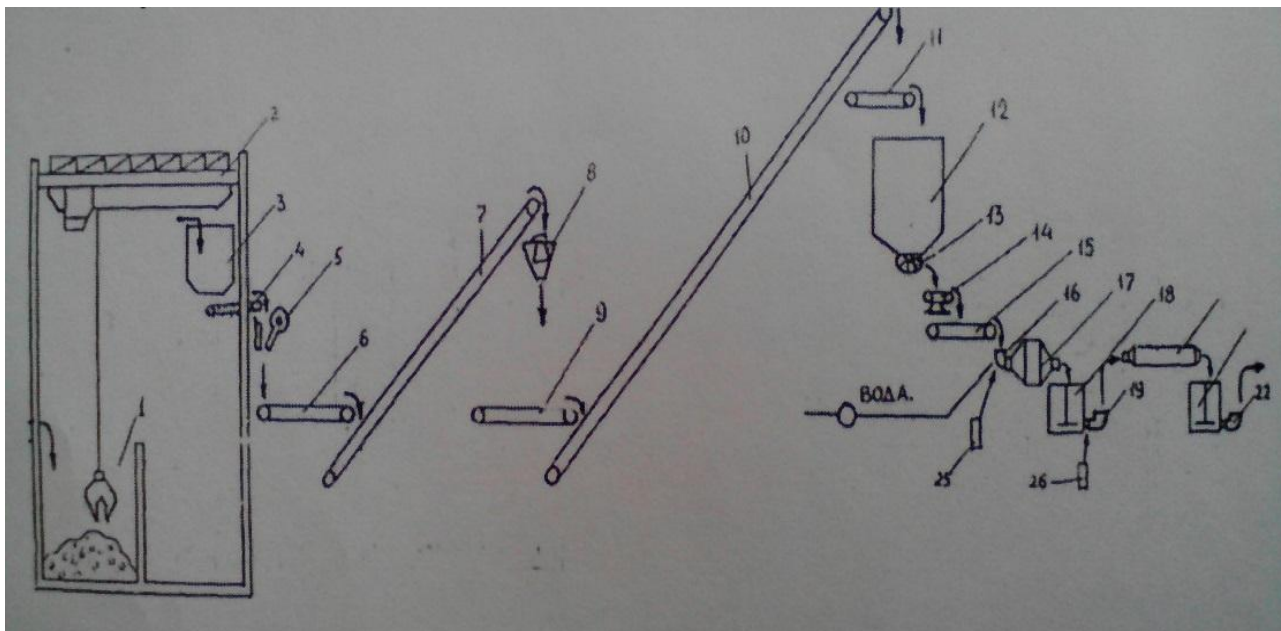


Рисунок 3.2 – Технологическая схема получения ВУС

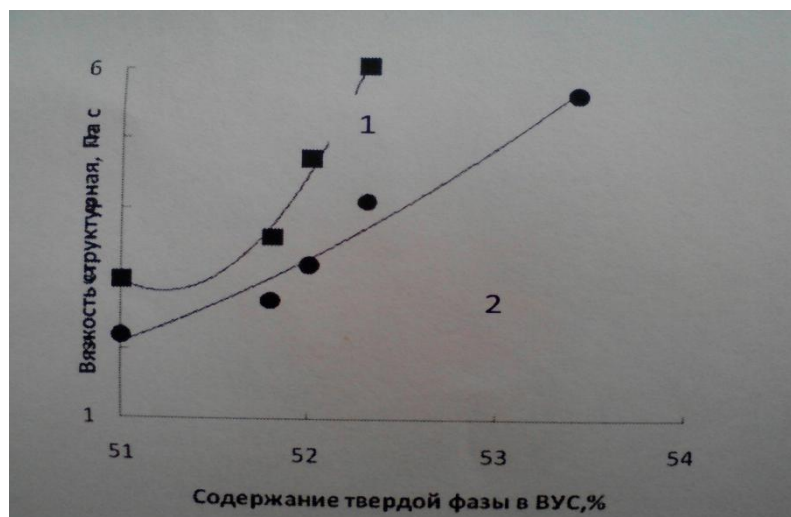


Рисунок 3.3 - Зависимость структурной вязкости ВУС от типа воды (соотношение углей каменный: бурый 30:70) 1 – питьевая; 2 – сточная

Таким образом, в ходе работы доказана возможность получения водоугольных топливных суспензий из отходов производств, в частности технической воды, включая промышленные, бытовые стоки и сточные воды после гидрозолаудаления в качестве несущей среды. Использование этих вод позволяет получать ВУС с необходимыми реологическими характеристиками и статической стабильностью. Химический состав воды оказывает значимое влияние на реологию водоугольных суспензий. Использование сточных вод в процессе получения ВУС будет способствовать экономии водных ресурсов и улучшению экологической обстановки.

### 3.1.2. Влияние системы размола угля с получением бимодального состава шихты с добавкой бурого угля.

В ходе эксперимента для получения ВУС различного состава использовалась мельница циклического действия типа МБЛ-100. Мелющими телами служили шары различного диаметра и цельпессы. Физико-химические характеристики углей приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Физико-химические характеристики углей

Уголь	Содержание, % *									
	$W_t$	$A^{d**}$	$V^{daf***}$	$S^{daf}_t$	$C^d_o$	$H^{daf}_o$	$N^{daf}$	$(HA)^{daf}_t$	$Q^{daf}_o$	$Q_s^{daf}$ , МДж/кг
Бурый	30,5	8,2	50,2	0,43	71,7	5,1	0,95	33,5	6660	3550
каменный	15,2	21,6	48,0	0,30	76,6	5,1	1,47	0	7110	4460
Смесь БУ:КУ (20:80)	18,3	22,1	42,5	0,28	77,1	5,2	2,03	0	7272	4328

С целью выяснения реологических характеристик и гран.состава полученных ВУС с разным соотношением бурового и каменного углей была проведена серия предварительных экспериментов.

Исследования показали, что более приемлемые показатели существуют для ВУС с соотношением бурового угля с каменным 20:80. При этом концентрация полученных ВУС составила порядка 54-55%, структурная вязкость – 0,4-0,5 Па·с, концентрация вводимой добавки 1,2-1,4%. В дальнейшем в работе использовали шихту с содержанием бурого угля 20%.

Уголь в мельницу подавался предварительно измельченный на щековой дробилке до крупности 0-3мм с содержанием тонкой фракции (менее 50мкм) 2,5-5%. Количество воды и угля, подаваемых в мельницу, определялось расчетным путем по массе сухого угля таким образом, чтобы концентрация суспензии соответствовала заданному значению. В основном, интервал значений составил 50-55%. Количество вводимой добавки С-3 составило 1,4% на абсолютно сухой уголь. Загрузки мелющих тел изменялась таким образом, что отношение  $P_{ш}/P_{ц}$  менялось от 9 до 14. Мельница работала в периодическом режиме.

С целью получения бимодального гранулометрического состава ВУС моделировался процесс добавления угля низшей стадии метаморфизма в ходе размола высокометаморфизированного угля и наоборот соответственно.

В ходе работы определялись: содержание твердого в ВУС, гранулометрический состав, реологические характеристики, исследовалась влияние времени помола, типа мелющих тел, состава углей. Данные этих

исследований приведенные в таблице 3.3., позволяют сделать следующие выводы.

При соотношении  $P_{ш}/P_{ц}=14$  независимо от типа мелющих тел и качества загружаемого угля, даже при добавлении новых партий угля не получен бимодальный гранулированный состав, хотя положительным фактором в данной схеме размола является высокий выход мелкой фракции 80-83%. При уменьшении соотношения  $P_{ш}/P_{ц}$  до 9 и такой схеме размола, когда бурый уголь добавляется в количестве 20% непосредственно в процессе размолакаменного (после 20 мин) были получены хорошие результаты.

Реологические характеристики полученных ВУС выше необходимых значений (табл.3.4), но следует учесть тот факт, что массовая доля твердого в этих ВУС, приготовленных из смеси углей, так высока, что приближается к каменноугольным ВУС, 56-57%. Если же снизить концентрацию твердого в ВУС на 1-2%, либо увеличить процент вводимой химической добавки реологические характеристики данных ВУС можно привести приемлемым.

В работе исследовалась влияние типа мелющих тел на гранулометрический состав ВУС и кинетику размола (табл.3.4.).

Суммарная масса мелющих тел в каждой камере мельницы всегда была равной, как и масса загружаемого угля. Соотношение  $P_{ш}/P_{ц}$  равнялось 9. Пробы отбирались через каждые 10 минут. Анализ полученных данных позволяет говорить, о том, что на количество тонкой фракции тип мелющих тел оказывает неоднозначное влияние. На начальных стадиях дробления это влияние более заметно (рис. 3.4). При увеличении времени помола разница выхода тонкой фракции практически исчезает и составляет всего 1-3%. Бимодальный гранулированный состав имеет место как при размоле в шаровой камере, так и в цельпесбной камере. Изменение реологических характеристик полученных ВУС следует рассматривать как следствие изменения гранулированного состава, на процентное содержание которого оказывает тип мелющих тел.

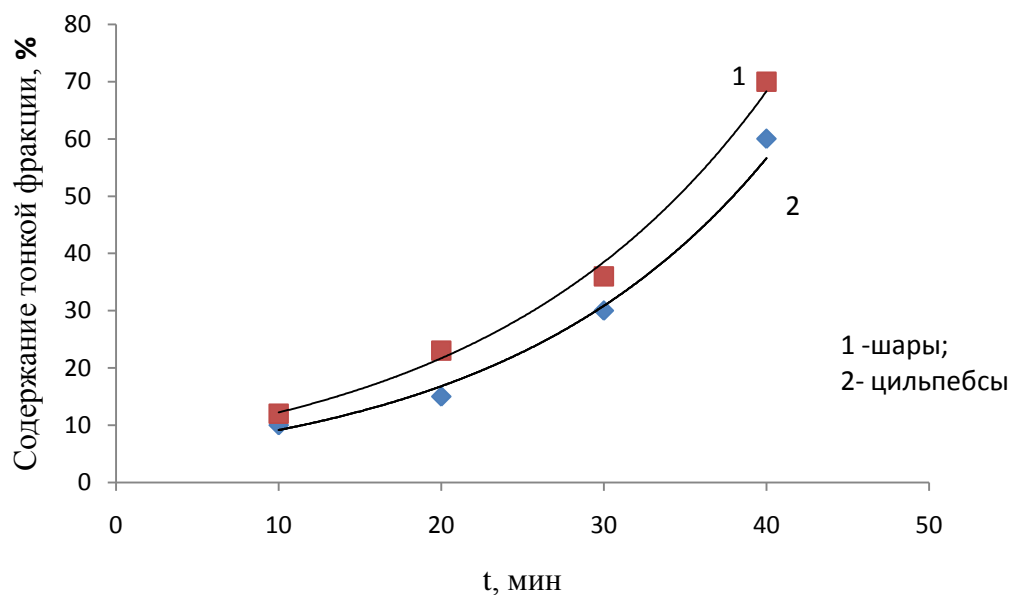


Рисунок 3.4 – Кинетическая зависимость содержание тонкой фракции ВУС от типа мелющих тел

Таким образом, анализ полученных лабораторных данных позволяет сделать вывод, что одним из основных факторов, влияющих на гранулометрическое распределение частиц угля в ВУС является качество размалываемого материала. Также большое значение с этой точки зрения имеет соотношение мелющих тел и массы загружаемого угля.

Таблица 3.3 – Зависимость гранулометрического распределения размера частиц угля и реологических характеристик ВУС от режимов работы измельчающего устройства

№	Содержание твёрдого в ВУС, %	Тип мельющих тел	Время помола, мин	уголь	Выход классов, %						К, Па·с <sup>n</sup>	n	τ <sub>0</sub> , Па	μ <sub>0</sub> , Па·с	P <sub>ш</sub> /P <sub>ц</sub>
					+1,0 мм	0,4- 1,0	0,2- 0,4	0,1- 0,2	0,05- 0,1	0,-0,05 мм					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	54,52	ш.	20	К	0	0,03	0,07	20,5	15,8	62,76	11,17	0,36	14,92	0,52	14
2	43,09	ц.	20	Б	0	0,43	0,66	1075	9,92	78,2	1,52	0,62	2,87	0,25	
3	54,7	ш.	40	К	0	0	0,6	8,56	16,13	75,21	9,53	0,41	12,17	0,64	
4	43,5	ц.	40	Б	0	0	0,16	3,33	9,28	87,1	1,6	0,63	3	0,31	
5	56,2	ш.	60	С	0	0,05	0,51	6,27	13,47	79,66	27,78	0,46	38,44	2,53	
6	48,0	ц.	60	С	0	0,48	0,71	7,52	8,43	82,83	8,65	0,51	13,1	0,86	
7	55,6	ш.	10	К	0	1,93	17,53	27,88	9,63	42,9	4,28	0,46	6,92	0,31	
8	54,0	ц.	10	К	0,6	1,15	14,08	32,3	11,14	40,5	5,36	0,53	9,67	0,54	
9	55,5	ш.	20	К	0	1,77	4,62	29,2	12,81	51,46	8,83	0,52	17,16	0,75	9
10	53,7	ц.	20	К	0,46	1,81	3,3	30,31	14,63	49,43	3,25	0,5	5,01	0,3	
11	57,4	ш.	30	С	0	0,18	3,12	24,1	14,58	57,87	25,7	0,53	38,5	3,22	
12	55,7	ц.	30	С	4,1	0,16	1,78	24,8	13,57	55,44	15,74	0,58	29,1	1,75	
13	57,0	ш.	40	С	0	0,05	1,16	20,6	15,73	62,34	28,22	0,51	45,3	2,8	
14	56,1	ц.	40	С	1,58	0,07	0,3	26,77	16,17	55,07	25,1	0,48	41,2	1,74	

Примечание: ш – шары, ц –цельпебсы, К – каменный уголь, Б – бурый, с – смесь.



Таблица 3.4. зависимость гранулометрического распределения размера частиц угля и реологических характеристик ВУС  
от типа мелющих тел в мельнице  $P_{ш}/P_{ц}$

№	Конц. %	Время помола, мин	уголь	Выход классов, %						К, Па·с <sup>n</sup>	n	$\tau_o$ , Па	$\mu_o$ , Па·с	Тип мел.мел
				+1,0 мм	0,4- 1,0	0,2- 0,4	0,1- 0,2	0,005- 0,1	0,-0,05 мм					
1	2	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	56,4	10	смесь	0,08	2,08	26,1	26,1	9,4	41,10	4,23	0,56	8,24	0,5	ш
2	53,8	10	20:80	10,4	2,14	14,27	27,0	8,18	37,9	2,38	0,58	4,74	0,31	ц
3	56,4	20	-«-«-	-	0,08	4,31	32,2	14,31	49,16	6,01	0,51	9,87	0,56	ш
4	54,5	20	-«-«-	13,4	0,33	1,6	26,2	11,17	47,1	4,22	0,51	7,11	0,41	ц
5	56,2	30	-«-«-	-	0,02	0,11	24,6	15,02	60,13	8,21	0,50	11,2	0,05	ш
6	54,1	30	-«-«-	7,7	0,04	0,9	21,1	14,89	55,13	4,88	0,49	7,88	0,47	ц
7	55,5	40	-«-«-	0,08	0,05	0,56	18,45	15,38	65,42	10,41	0,46	15,02	0,82	ш
8	54,1	40	-«-«-	2,51	0,07	0,57	17,2	15,43	64,27	5,53	0,48	8,21	0,5	ц

### **3.2. Получение ВУС с необходимыми реологическими характеристиками для гидротранспорта**

#### **3.2.1. Исследование влияния процесса гомогенизации на реологические параметры ВУС**

Проводили исследования статической седиментационной стабильности ВУС с массовой долей твердого 43,3, 57,7 и 56,0%. В состав ВУС входила пластифицирующая добавка С-3 в количестве 1,0% в пересчете на активное вещество. Гомогенизацию ВУС для повышения седиментационной и агрегативной устойчивости проводили за счет прохождения ВУС через насос. В этом случае гомогенизацию осуществляли путем перекачивания ВУС по замкнутому циклу емкость – насос – емкость в течение 50 минут.

Для количественной оценки стабильности ВУС использовали седиментационные колонны, в которые заливали ВУС.

В таблице 3.4 приведен результат определения массовой доли твердого в пробах ВУС, отобранных на среднем и нижнем уровне седиментационной колонны, а также их реологические характеристики, полученные в процессе гомогенизации смеси путем пропускания через насос.

В следствие седиментации частиц в процессе хранения ВУС происходило перераспределение концентрации угля по высоте седиментационной колонны.

Наименьшее перераспределение концентрации частиц угля имело место для ВУС после 50 минут циркуляции насосом без дополнительных устройств.

Срок хранения суспензий, как только что приготовленных, так и после циркуляции по контуру емкость-насос-емкость, составил 35 суток. При этом значительного увеличения концентрации угля на нижнем уровне не наблюдалось.

На основании результатов полученных после проведения экспериментов, можно утверждать, что циркуляция ВУС по контуру емкость-насос-емкость позволяет сохранять во времени однородность концентрации ВУС.

Таблица 3.4 - Массовая доля в пробах ВУС, отобранных на двух различных уровнях седиментационных колоннах  
(гомогенизация через насос)

№ пробы	Время хранения, сутки	Массовая доля твердого на различных уровнях колонны, %													
		Свежеприготовленная	До гомогенизации				Через 15 мин гомогенизации				После 50 мин. гомогенизации				
			середина		низ		середина		низ		середина		низ		
			C, %	A <sup>d</sup> , %	C, %	A <sup>d</sup> , %	C, %	A <sup>d</sup> , %	C, %	A <sup>d</sup> , %	C, %	A <sup>d</sup> , %	C, %	A <sup>d</sup> , %	
1	2	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
1	0	43,3	-	-	A <sup>d</sup> =19,1%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	48,8	19,9	44,9	19,2	45,5	19,6	49,0	16,9	50,8	16,7	49,7	18,8	
	15	-	50,2	18,6	45,4	19,5	46,2	19,2	48,8	17,2	50,1	18,1	51,6	18,6	
	35	-	51,2	19,7	47,6	20,0	46,7	18,9	50,5	18,9	48,6	18,9	50,9	19,1	
2	0	57,7	-	-	A <sup>d</sup> =10,9%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	57,6	10,65	57,7	10,81	57,3	10,78	58,1	10,54	57,4	10,74	57,4	10,87	
	15	-	57,9	10,62	58,1	10,72	57,9	10,76	57,7	10,62	57,0	10,82	57,7	10,94	
	35	-	57,2	11,03	58,2	11,05	57,0	10,98	57,9	10,84	57,3	10,97	57,9	11,06	
3	0	56,0	-	-	A <sup>d</sup> =10,8%	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5	-	56,2	10,67	56,8	10,58	56,1	10,64	56,0	10,58	56,18	10,32	55,9	10,29	
	15	-	56,0	10,84	59,2	10,66	56,2	10,76	56,4	10,61	56,9	10,74	56,6	10,58	
	35	-	56,1	11,02	56,9	10,92	56,3	10,61	56,6	10,3	56,4	10,96	56,8	11,15	

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о наличии достаточной связи седиментационной устойчивости водоугольных суспензий с прочностью их структуры за счет циркуляции ВУС по контуру емкость-насос-емкость, при использовании насоса без дополнительных устройств.

### **3.2.2. Исследование влияния температуры на реологические характеристики суспензий**

Для понижения вязкости и динамического напряжения сдвига в суспензию вводили 0,2% гидроксида натрия.

Для определения реологических характеристик при различных температурах пробы суспензий сначала перемешивались в мешалке, затем заливались в измерительную полость прибора и термостировались в течение 15 мин вместе с измерительной системой.

Контроль концентрации твердой фазы осуществлялся до и после измерений отбором проб и дальнейшим их высушиванием при температуре 105°C. Изменение концентрации за счет испарения воды к концу опыта не превышало 0,3-0,5%.

На рис. 3.5-3.7 показаны полученные температурные зависимости реологических характеристик суспензий. Из графиков видно, что при повышении температуры от 4 до 80°C структурная вязкость суспензии, приготовленной без химической добавки и с добавкой уменьшается примерно в 2,5 раза. Эффективная вязкость, измеренная при скорости сдвига  $10 \text{ с}^{-1}$ , с повышением температуры ведет себя несколько иначе. У суспензии без добавок она сначала уменьшается, затем в диапазоне температур 60-80°C снова увеличивается. У суспензии с щелочью эффективная вязкость практически не меняется. Динамическое напряжение сдвига у суспензии, полученной без добавок, с повышением температуры сначала уменьшается, а после 60°C увеличивается. У суспензии со щелочью этот параметр начинает увеличиваться при температуре 20°C.

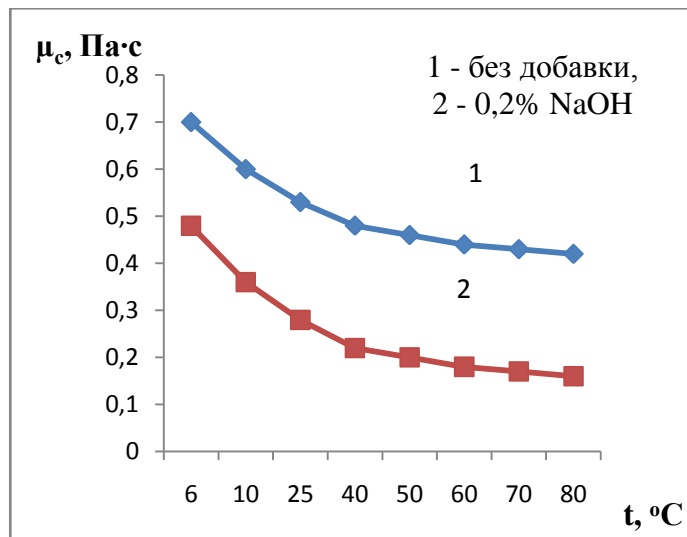


Рисунок 3.5 – Зависимость структурной вязкости  $\mu_c$  ВУС из Березовского угля ( $C_{TB}=40\%$ ,  $R_{50}=25\%$ )

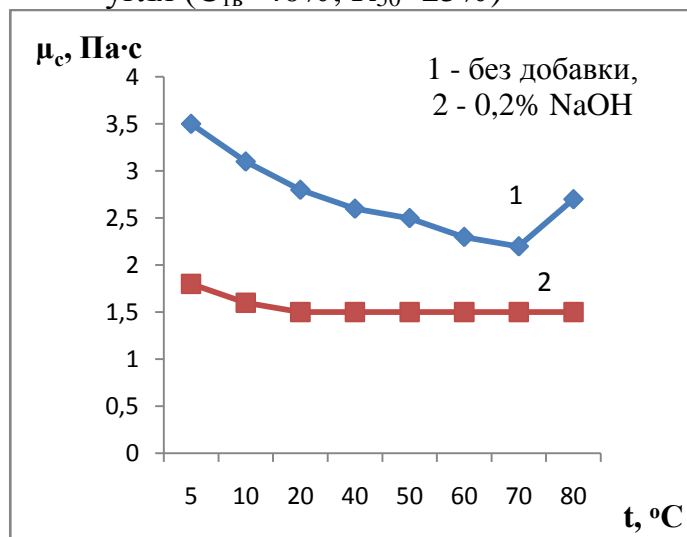


Рисунок 3.6 – Зависимость эффективной вязкости  $\mu_э$  ВУС из Березовского угля ( $C_{TB}=40\%$ ,  $R_{50}=25\%$ )

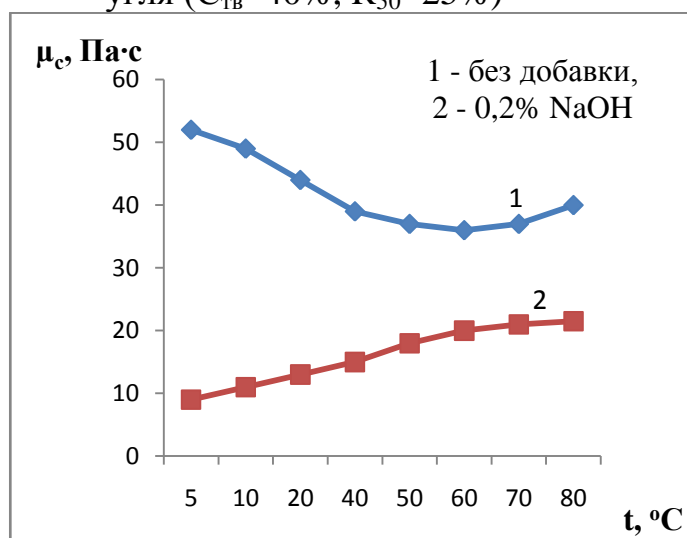


Рисунок 3.7 – Зависимость динамического напряжения сдвига  $\tau_d$  ВУС из Березовского угля ( $C_{TB}=40\%$ ,  $R_{50}=25\%$ )

Одинаковое изменение вязкости при разных температурах суспензий с химической добавкой и без нее указывает на то, что природа процесса физическая. Понижение вязкости суспензии с повышением температуры можно объяснить тем, что вязкость воды с повышением температуры уменьшается.

Динамическое напряжение сдвига определяет упругие свойства суспензий и зависит от взаимодействия твердых частиц в жидкой фазе. Твердые частицы образуют сетку, которая значительно прочнее у суспензий без химических добавок. При повышении температуры от 4 до 60°C упругие свойства этой сетки уменьшаются вследствие уменьшения взаимодействия между частицами. При дальнейшем повышении температуры это взаимодействие вновь начинает увеличиваться, очевидно за счет увеличения объема частиц. Для суспензий с добавкой гидроксида натрия объем частиц твердой фазы начинает увеличиваться при более низких температурах. Это можно объяснить тем, что гидроксид натрия взаимодействуя с углем разрыхляет поверхность частиц и начинают увеличиваться в объеме уже при 20°C.

### **3.3. Сжигание ВУС в теплогенераторах малой мощности**

Цель работы - демонстрация возможности использования в качестве источника получения энергии местных доступных и недорогих ресурсов.

Одна из разработанных и применяемых технологий - это получение суспензионных водоугольных топлив (ВУТ). Данная технология позволяет создавать эффективные и надежные системы производства качественной тепловой энергии в непосредственной близости от локальных потребителей с учетом их конкретных запросов. Инвестиционная привлекательность обусловлена компактностью и высокой экологичностью. Для эффективного сжигания таких топлив требуется разработка специальных технологий и технических средств. В этом случае успешно применяется технология низкотемпературного вихревого сжигания в адиабатических камерах сгорания, которые либо встраиваются в топочное пространство существующих или вновь

разрабатываемых котлов, либо устанавливаются рядом с действующим котлоагрегатом [86-88]. При этом, конструкции топочных камер должны учитывать не только низкую реакционную способность ВУТ, но и то, что при распылении ВУТ длина факела достигает 2,5 м и более, а время нахождения частиц твердой фазы ВУТ в камере сгорания составляет от 1с до 4с. Опыт работы с теплогенераторами показал, что при тепловой мощности более 2,0 - (3,0) МВт топочная камера встраивается в топочное пространство котла без увеличения его размеров. При тепловой мощности менее 2,0 - (3,0) МВт требуется установка отдельно стоящей (выносной) топочной камеры [89].

Ниже представлены результаты работы экспериментальных и промышленных котлов на суспензионном водоугольном топливе и местных бурых углях.

Совместно с предприятием ЗАО «НПП «Сибэкотехника» разработаны и испытаны конструкции вихревых топочных камер сжигания различной мощности (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Характеристика работы теплогенераторов

Наименование показателя	Технологические комплексы		
	Технологический комплекс КузГТУ, г. Кемерово	Теплогенератор в СИБИМЭ СО, п.Краснообск Новосибирской обл.	Котельная в г. Черепаново, Новосибирская обл.
Теплопроизводительность, Гкал/ч	0,05	0,25	0,5
Расход топлива, л/ч	120÷130	55	110÷220
Температура в топке, °С	950÷1050	950	950÷1050
Характеристики ВУТ, сжигаемого в теплогенераторах			
Влага общая, %	40÷42	42÷43	38÷43
Зольность (на сухое), %	26÷45	8,2÷8,5	30÷45
Выход летучих, %	23,0÷41,2	42,3÷43,1	6÷42
Размер частиц, мкм	0÷500	0÷500	0÷500

В качестве исходного сырья использовался как угольный концентрат (теплогенератор в СибИМЭ СО п. Краснообск Новосибирской обл.), так и угольные шламы (рисунок 3.8).

а



б



Рисунок 3.8 – Общий вид угольного шлама, промпродукта (б) и ВУС из них (а).



Рисунок 3.9 – Работа теплогенератора в СибИМЭ СО, п.  
КраснообскНовосибирской обл.

Результаты опытно-промышленных испытаний разработанных теплогенераторов показали, что даже при низких значениях низшей теплоты сгорания (2500 ккал/кг) ВУТ из различных марок углей возможно получение значения к.п.д. более 80%. При этом (себестоимость)<sup>1</sup> Гкал снижается на 30-300% по сравнению со сжиганием сортового угля или жидкого нефтяного топлива [90].



В настоящее время в г. Барнауле создан котельный завод (ООО «ПроЭнергоМаш») по производству специализированных котлов с вихревой системой сжигания «Торнадо», позволяющих эффективно сжигать местные, в том числе забалластированные топлива.

На рисунке 3.10 представлена диаграмма затрат на топливную составляющую при производстве 1 Гкал тепловой энергии при использовании различных видов топлива.

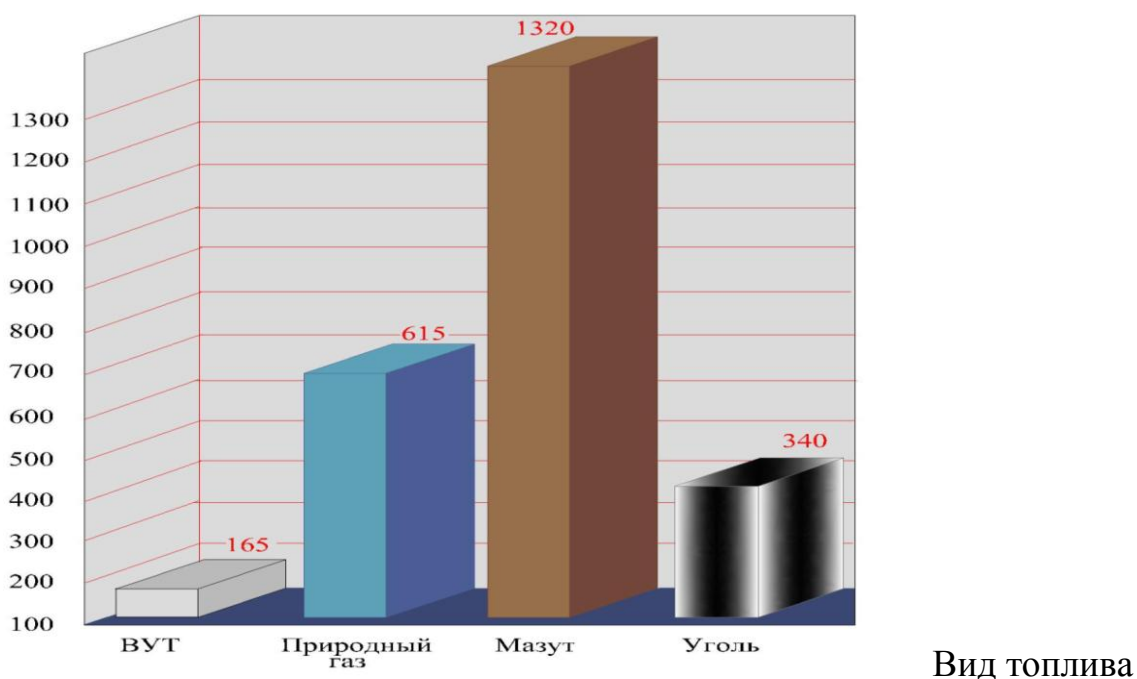


Рисунок 3.10 – Затраты на топливо при производстве 1 Гкал тепловой энергии

На территории Красноярского края существует достаточно много разного масштаба буроугольных месторождений. Бурые угли из-за низкой степени метаморфизма теряют энергетические свойства при хранении, отличаются и невысокой низшей теплотой сгорания.

Для определения возможности работы котла КВ-1,2-105 ШпВТ с топкой «Торнадо» производства ООО «ПроЭнергоМаш» набуром угле разреза «Чулымский» (Красноярский край) были проведены специальные испытания. Уголь имел следующие характеристики: влажность - 43,2%; зольность - 11,3%; низшая теплота сгорания 2820 ккал/кг; насыпная плотность - 868кг/м<sup>3</sup>.



Рисунок 3.11 – Технологический комплекс КузГТУ, г. Кемерово



Рисунок 3.12 – Технологическое оборудование комплекса. а - датчик давления системы подачи топлива в камеру сжигания; б – вибростенд; в – компрессор поршневой.

Результаты испытаний представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Результаты испытаний

Наименование параметра	Единица измерения	Числовое значение	
		диапазон	среднее
Общее количество выработанного тепла	Гкал	-	0,350
Температура уходящих газов	°С	41-87	64
Температура горячего слоя над решеткой в топке на колоснике	°С	1000-1100	1050
Разрежение в топке	мм.вод.ст.	1,5-3,0	2,4

Состав дымовых газов за котлом:			
CO <sub>2</sub>	%		14
O <sub>2</sub>	%		13
CO	мг/м <sup>3</sup>		185
NO	мг/м <sup>3</sup>		110
SO <sub>2</sub>	мг/м <sup>3</sup>		320
Теплота сгорания топлива	ккал/кг		2820
Контрольные условия сжигания			
Масса поданного угля	кг		150
Количество шлака	кг		17,5
Количество уноса	кг		1,5

В процессе испытаний в подобранных расчетных стационарных режимах было определено, что:

- котел устойчиво работает на нерасчетном топливе, средняя температура слоя 1000-1100°C;
- возможно устойчивое горение в топочной камере на режимах от 100% до 25% нагрузки и ручном регулировании;
- унос из топочной камеры мелкий, незначительный, видимые дымовые выбросы из дымовой трубы отсутствуют;
- коэффициент избытка воздуха за котлом 1,4-1,6;
- температура за котлом не превышает 120°C.

### 3.3.1. Интенсификаторы горения

Одной из конкурентоспособных технологий сжигания топлив могут стать оптимизаторы горения топлива, позволяющие повысить теплоту его сгорания и коэффициент полезного действия теплоустановки. Интенсификаторы горения способствуют полному сгоранию топлива, в результате чего его расход на единицу мощности энергетической нагрузки становится меньше.

Основным недостатком любого композиционного топлива является то, что оно пригодно для сжигания в определенных типах теплоустановок. При наличии в любом хозяйстве разнообразной топливопотребляющей техники необходимо обеспечить целый ряд различных по составу и структуре типов топлива.

Выходом из такой: ситуации могло бы стать создание универсального жидкого топлива, которое должно быть:

- пригодно к применению на любой энергетической установке, т.е имеет определенный размер частиц и их средний размер. Например, для газовых турбин предельный размер частиц не должен превышать 30 мкм, для двигателей внутреннего сгорания - не более 3 мкм;
- экологически чистым;
- сохранять свое гомогенное состояние;
- себестоимость получения такого топлива должна быть такой, чтобы его получение на месте было экономически целесообразным и не требовало дополнительных энергетических мощностей, необходимых для производства топлива;
- применение указанного топлива не должно отрицательно сказываться на ресурсе энергетических установок и вызывать появление каких-либо дефектов,

Целью работы было исследование возможно получения более легковоспламеняемого жидкого топлива из углей разной степени метаморфизма.

Поскольку бурый уголь является высокореакционным (температура воспламенения порядка 300-350 °С), его добавка в смесь с каменным (температура воспламенения 700 °С) или антрацитом (температура воспламенения 800-850 °С) приводит к воспламенению и горению топлива при более низких температурах.

Установлено, что нижний предел содержания твердой фазы в ВУС без химических добавок из бурого угля составил 46%, каменного 59%, антрацита 78%. При этом значения структурной вязкости превышали необходимые – соответственно 4,8; 3,79 и 3,12 Па·с.

Изучены характеристики ВУС, полученных на основе смесей каменный - бурый; каменный - антрацит в соотношениях от 10 до 90. Антрацита и бурого

углей в соотношениях от 5 до 95. В табл. 3.13 указано гранулометрическое распределение частиц угля в ВУС.

Таблица 3.13 - Фракционный состав ВУС

Состав шихты	Соотношение углей, %	Содержание твердой фазы в ВУС, %	Выход классов в мм, %				
			1–0,4	0,4–0,2	0,2–0,1	0,1–0,05	0,05–0
Б:А	95:5	48,7	2,0	5,6	17,5	13,4	61,5
	90:10	50,5	2,6	7,0	17,0	14,1	58,8
	75:25	53,7	2,9	5,0	19,0	12,0	61,1
	50:50	58,1	2,1	3,1	15,7	9,6	69,5
	25:75	60,0	2,1	3,9	13,2	11,7	69,1
	5:95	61,1	1,2	4,2	15,0	10,9	68,7
	0:100	66,5	0,4	3,8	13,5	14,8	67,5
К:А	100:0	57,6	0,2	0,1	11,2	18,1	70,4
	90:10	57,4	0,7	0,2	14,8	13,8	70,5
	75:25	58,4	0,6	0,1	13,7	12,9	72,7
	50:50	58,7	0,7	0,2	14,3	13,4	71,4
	25:75	59,1	0,9	0,2	15,2	14,5	69,2
	10:90	59,3	0,8	0,1	17,1	13,3	68,7

Крупность частиц угля более 200 мкм в полученных суспензиях составляла 0,2–1,1%, содержание классов менее 50мкм – 67–73%. Суспензии, полученные из смеси бурого угля и антрацита с соотношением углей Б:А 95:5 и концентрацией 49.3% имели высокие значения вязкости (2,8 Па·с), но ВУС довольно пластична и может использоваться в теплоэнергетических процессах, поскольку имеет теплоту сгорания 11,8 МДж/кг. Исследования показали, что на основе высокозольных отсеков антрацита и бурого угля можно приготовить высококонцентрированные суспензии с массовой долей твердого 49–62% и удельной теплотой сгорания 11,7–15,6 МДж/кг.

Наиболее подходящими по реологическим показателям и теплотворной способности топлива получены суспензии из смесей с содержанием антрацита 25% и более с концентрацией твердой фазы 50–60% и теплотой сгорания 12–15,3 МДж/кг. Полученные суспензии стабильны при хранении и пригодны для перекачивания насосами. При этом теплотворная способность ВУС была больше минимальной теплоты сгорания (11,7 МДж/кг), установленной

для каменноугольной ВУС. Вязкопластические характеристики ВУС закономерно ухудшались с уменьшением доли антрацита в исходной шихте (рис. 3.14). Аналогичная зависимость прослеживалась и для шихты из бурого и каменного углей.

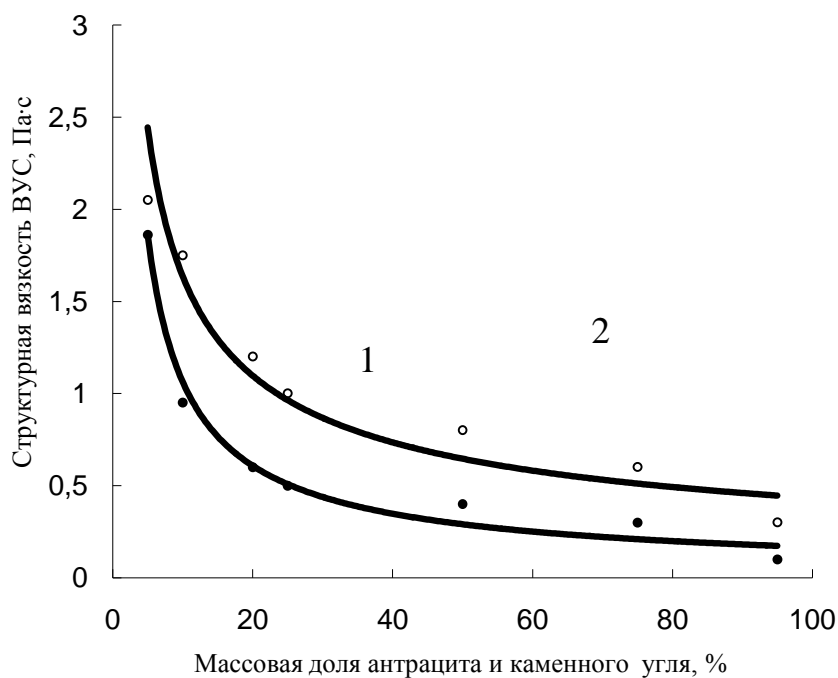


Рисунок 3.14 – Влияние массовой доли антрацита (1) и каменного угля (2) на структурную вязкость ВУС (содержание твердой фазы в ВУС 50,5%).

Эмпирическим путем также установлено, что получение топливных систем с добавлением мазута М100 в буроугольную ВУС до 10% позволяет получить топливо с содержанием твердой фазы 40–50% и теплотой сгорания 13–16 МДж/кг. Полученные суспензии стабильны при хранении и пригодны для перекачивания насосами.

## **Заключение**

.Таким образом, анализ полученных лабораторных данных позволяет сделать вывод, что одним из основных факторов, влияющих на гранулометрическое распределение частиц угля в ВУС является качество размалываемого материала. Также большое значение с этой точки зрения имеет соотношение мелющих тел и массы загружаемого угля.

Изучены реологические характеристики и режимы приготовления ВУС на основе комбинации каменного и бурового углей. Установлено, что оптимальное содержание бурого угля в бинарной шихте составляет 5-20%. При этом полученные ВУС с концентрацией 54-57% удовлетворяют условиям трубопроводного транспорта.

Результаты опытно-промышленных испытаний разработанных теплогенераторов показали возможность использования в качестве топлива ВУТ из различных марок углей Красноярского края при К.П.Д. более 80% даже при низких значениях низшей теплоты сгорания (2500 ккал/кг). При этом возможно снижение себестоимости 1 Гкал от 30 до 300 % по сравнению с сжиганием сортового угля или жидкого нефтяного топлива.

Применение технологии низкотемпературного вихревого сжигания в адиабатических камерах сгорания, имеет инвестиционную привлекательность, обусловленную компактностью с высокими показателями надежности и высокой экологичностью.

Таким образом, использование композиционных ВУС взамен однокомпонентных позволяет решить одну из основных проблем буроугольных ВУС – повышение теплоты сгорания, при сохранении, а в некоторых случаях, и улучшении реологических характеристик суспензий.

### Список литературы

1. Гуреев А. А., Фукс И. Г., Лашхи В.Л Химмотология. / М: Химия, 1986.
2. Д. . Вырубов, В. П. Алексеев, Двигатели внутреннего сгорания. / М., 1968, Чулков А. З.
3. Экономия светлых нефтепродуктов на транспорте. / М. Транспорт, 1985. – 304 с.
4. Терентьев Г.А., В. М. Тюков, Ф. В. Смаль, Моторные топлива из альтернативных сырьевых ресурсов. / М., Химия, 1989 г.
5. Мухачев С. Г., Мельников В. Н., Садыков А. Р., Иванов Б. Н., Корнилова Л. И. Перспективы комплексной переработки возобновимых ресурсов. // Вестник Каз. Технолог. Унив-та, Казань, - 2003, вып. 2, с. 424-430.
6. Обельницкий А. М., Егорушкин Е. А., Чернявский Ю. Н. Топливо, смазочные материалы и охлаждающие жидкости. / М.: ИПО «Полигран», 1995. – 271 с.
7. Райхардт Х., Растворители в органической химии/Химия, 1973. – 152 с.
8. Пат. 2161639 РФ, МПК C10L1/18, C10L1/22. Добавка к бензину и композиция, ее содержащая. / Макаров В. В., Петрыкин А. А., Жулепников А. С., Емельнов В. Е., Климова А. Т., Оноиченко С.Н.; Заявитель и патентообладатель ЗАО Научно-производственное объединение «Химсинтез». - № 2000118579/04; заявл. 2000.07.17; опубл. 2001.01.10.
9. Пат. 2002119152 РФ, МПК C10L1/18, C10L1/22. Многофункциональная добавка к моторному топливу / Павлов А. П., Дегтяров В. В., Марталов С. А., Бакланов А. В.; заявитель и патентообладатель ООО «Центр научных технологий «Стандарт»; - № 2002119152/04; заявл. 2002.07.16; опубл. 2004.01.20.
10. Пат. 2002114910 РФ, МПК C10L1/18, C10L1/22. Добавка к бензину, топливная композиция / Бакалейник А. М., Демьяненко Е. А., Дружинин О. А., Емельянов В. Е., Манаенков В. Н., Поляков Б. В., Сачивко А. В., Санников А. Л., Твердохлебов В. П., Хандахаев С. В.; заявитель и патентообладатель ОАО



«Ачинский нефтеперерабатывающий завод ВНК»; № - 2002114910/04; заявл. 2002.06.06; опубл. 2003.12.27.

11. Пат. 2004134299 US, МПК C10L1/18. Смешанная металлическая каталитическая присадка и способ применения в системе сжигания углеводородного топлива / Стефен А., РУС Джозеф В., АРАДИ Аллен А.; заявитель и патентообладатель Афтон Кемикал Корпорейшн; 2004134299/04; заявл. 2004.11.24; опубл. 2006.05.10.

12. Пат. 2270231 РФ, МПК C10L1/18, C10L1/30. Присадка для бензинов и дизельных топлив и содержащая ее топливная композиция / Усольцев А. А., Аликовский А. В., Овсянников В. В.; заявитель и патентообладатель Усольцев А. А.; 200413402/04; заявл. 2004.11.22; опубл. 2006.02.20.

13. Пат. 2263135 РФ, МПК C27C10L1/18, C10L1/22. Многофункциональная добавка к моторному топливу / Павлов А. П., Дегтяров В. В., Марталов С. А., Бакланов А. В.; заявитель и патентообладатель ООО Центр научных технологий «Стандарт»; № 2002119152/04; заявл. 2002.07.16; опубл. 2005.10.27.

14. Пат. 2003130262 РФ, МПК C10L1/18, C10L1/22. Многофункциональная добавка к топливу / Меджибовский А. С., Сударенко Е. Н., Гущин А. И., Борщевский С. Б., Иванковский В. Л., Школьников В. М., Емельянов В. Е., Климова Т. А., Крылов И. Ф.; заявитель и патентообладатель Научно-производственное предприятие «Квалитет»; № 2003130262/04; заявл. 2003.10.15; опубл. 2005.03.27.

15. Пат. 2256694 РФ, МПК C17C10L1/18, C10L1/22. Многофункциональная добавка к бензину / Суханов В. С., Кожевников А. О., Утробин А. Н., Власов С. В., Деревягин С. Ю., Горбунов Б. Н.; заявитель и патентообладатель ООО «РЕССЕЛЛ ГРУП»; № 2004116212/04; заявл. 2004.05.28; опубл. 2005.07.20.

16. Пат. 2246528 РФ, МПК C17C10L1/22, C10L1/18. Состав топлива / Петров Д. Г., Ревенко И. А., Хамидулин Ю. М., Субботин В. С.; заявитель и

патентообладатель Петров Д. Г., Ревенко И. А., Хамидулин Ю. М., Субботин В. С.; № 2003133122/04; заявл. 2004.03.23; опубл. 2005.02.20.

17. Пат. 2003102524 US, МПК C10L1/18, C10L1/22, C10L1/08, C10L1/04. Топливная композиция (варианты) / Уильям К.; заявитель и патентообладатель Уильям К.; 2003102524/04; заявл. 2003.01.24, опубл. 2004.10.10.

18. Пат. 2003137374 РФ, МПК C10I1/22, C10L1/18. Присадка к бензиновому топливу / Аптекман А. Г., Беклемышев В. И., Махонин И. И., Болгов В. Ю., Петров Д. Г., Ревенко И. а.; заявитель и патентообладатель ООО Лаборатория Триботехнологии»; № 2003137374/04; заявл. 2003.12.26; опубл. 2005.06.10.

19. Пат. 2004113795 РФ, МПК C10L1/18. Октаноповышающая добавка к моторному топливу и композиция ее содержащая / Макаров В. В., Петрыкин А. а., Баранник В. П., Шамонина А. В., Емельянов В. Е., Онойченко С. Н.; заявитель и патентообладатель ЗАО НПО «Химсинтез»; № 2004113795/04; заявл. 2004.05.05; опубл. 2005.10.20.

20. Пат. 2260034 РФ, МПК C10I1/18, C10I1\22.. Добавка к автомобильному бензину / Емельянов В. Е., Капустин В. М., Карпов С. А., Рассказчикова Т. В., Утробин А. Н., Подобранный О. с., Утробин н. п., Митин Н. А.; заявитель и патентообладатель ОАО «Пигмент»; № 2004113395/04; заявл. 2004.05.05; опубл. 2005.09.10.

21. Пат. 2260033 РФ, МПК C10I1/18. Присадка к автомобильному бензину / Андрианов О. В., Рассказчикова Т. В., Капустин В. М., Царев А. В., Карпов С. А.; заявитель и патентообладатель ООО «НЕФТЕРЕСУРС»; № 2004113394/04; заявл. 2004.05.05, опубл. 2005.09.10.

22. Пат. 2276683 РФ, МПК C10L1/18. Добавка к бензину/ Капустин В. М., Борзаев Б. Х., Суханов В. С., Лебедев С. Р., Утробин А. Н., Растяпин А. Ф., Царев А. В., Сайдахметов С. И., Власов С. В., Старовойтов М. К., Кожевников А. О., Емельянов Е. В.; заявитель и патентообладатель ООО «РЕССЕЛЛ ГРУП»; № 2005101491/04; заявл. 2005.01.25; опубл. 2006.05.20.

23. Пат. 2365617 РФ, МПК C10L1/02, C10L1/18, C10L10/10. Октаноповышающая добавка к бензину/ Варфоломеев С. Д., Никифоров Г. А., Вольева В. Б., Макаров Г.Г., Трусов Л. И.; заявитель и патентообладатель Учреждение Российской академии наук Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН (ИБХФ РАН); № 2008121078/04; заявл. 2008.05.28; опубл. 2009.05.28.

24. Пат. 2496855 РФ, МПК C10L1/00, C10L1/04, C10L1/18, C10L1/224, C10L1/10, C10L1/00. Топливная композиция для водоизмещающих кораблей / Бугай В. Т., Саутенко А. А., Фахрутдинов М. И.; заявитель и патентообладатель ФАУ Государственный научно-исследовательский институт химмотологии Министерства обороны Российской федерации; № 2012126413/04; заявл. 2012.06.26, опубл. 2013.10.27.

25. Пат. 2493239 РФ, МПК C10L1/16, C10L1/04, C10L1/18, C10L10/10, C10L10/00. Композиция неэтилированного экологически чистого высокооктанового бензина / Ахметов А. Ф., Амирханов К. Ш., Амирханов М. К., Белоусова О. Ю., Япаев Р. Ш.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»; № 2012119101/04; заявл. 2012.05.10, опубл. 2013.09.20.

26. Пат. РФ, МПК C10L1/223, C10L1/185, C10L10/00, C10L, C07C235/24 Многофункциональная добавка к углеводородсодержащему топливу и топливная композиция, ее содержащая / Фролов А. Ю., Иваов Ю. А., Нечаев В.К.; Закрытое акционерное общество «Ифохим»; № 2014168513, заявл. 2013.04.09, опубл. 2014.08.10.

27. Пат. 2400529 РФ, МПК C10L1/18, C10L1/185, C10L1/22, C10L1/10. Многофункциональная добавка к автомобильному бензину и топливная композиция, ее содержащая / Климова Т. А., Емельянов В. Е., Бакалейник А. М., Клокова И. В.; заявитель и патентообладатель ОАО «Всероссийский институт по переработке нефти»; № 2009137476/04; заявл. 2009.10.12, опубл. 2010.09.27.

28. Пат. 2374304 РФ, МПК C10L1/22, C10L1/226, C10L1/222. Многофункциональная добавка к автомобильному бензину / Емельянов В. Е., Климова Т. А., Бакалейник А. М., Утробин А. П., Митин Н. А.; заявитель и патентообладатель ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти», ОАО «ПИГМЕНТ»; « 2008135448/04; заявл. 2008.09.03, опубл. 2009.11.27.
29. Фелтен Дж. Р., Мак-Карти К. М. Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. // 1987, №5, 95-99 с.
30. Methanol as a Fuel Still a Big Question/ - Chgm. Engineering News, 1977, у. 55. N 7, p. 12, 15.
31. Schaffrath M. – Erdol und Kbhle – Erdgas – Petrochemle, 1976, Bd. 29. N 2, s. 64-69.
32. Цирлин Ю. А. Этиловый спирт – добавка к моторному топливу / М. 1984, 31 с.
33. Сюняев З. И. Нефтяные дисперсные системы: учебное пособие / Сюняев З. И., Сюняев Р. З., Москва : Химия, 1990. - 226с.
34. Урьев Н. Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов: учебное пособие / Урьев Н. Б., Москва : Химия, 1988. - 256 с.
35. Тронов В. П. Разрушение эмульсий при добыче нефти: учебное пособие / Тронов В. П., Москва : Недра, 1974. – 272 с.
36. Урьев Н. Б. Высококонцентрированные дисперсные системы: учебное пособие/ Урьев Н. Б., Москва: Химия, 1980, - 340 с.
37. Физико-химическая механика дисперсных структур Сборник статей под ред. П. А. Рединдера. Москва: Наука, 1966. - 400с
38. Иванов В. М. Топливные эмульсии и суспензии / Иванов В. М., Каторович Б. В., М.:Металлуриздат. 1968. – 182 с.
39. К вопросу об эффективном использовании высоковязких обводненных мазутов. Иванов В. М., Канторович Б. В., Ромадин В. П., Рапиовец Л. С. // Химия и технология топлива. 1957. № 1.

40. Первый всемирный конгресс по эмульсии «J-175» // Routeactual/ 1993. № 23, с. 26-29.
41. Тварадзе Р. В. Предварительная подготовка жидкого топлива в виде водомазутной эмульсии для использования на ТЭЦ. Мало- и безотходные технологии в энергетике как средства защиты окружающей среды и повышения эффективности топливоиспользования. Материалы Всесоюзного совещания. Часть 2. Москва: ЭНИН, 1985, с. 179-185.
42. Русачев Д.Д. Изготовление, стабилизация и применение топливных эмульсий.
43. Эвентов И. М., Назаров В. В. Эмульсионные машины и установки. Учебное пособие / Эвентов И. М. М.-Л.: Машиностроение, 1964. 144 с.
44. Высокоэффективные аппараты для получения стойких эмульсий и буровых растворов. «Пробл. Комплекс. Освоения трудноизвл. Запасов нефти и природных битумов ( добыча и перераб.)» . Казань, 1994, с. 257.
45. Почетная роль эмульсий // Routeactual. 1993. « 25, с. 26-29.
46. А. с. СССР. Устройство для приготовления жидких смесей. № 1260014 от 08.10.81. Б. И. №36. 1986.
47. А. с. № 922134. Способ получения топливной композиции. Мирко В. А., Иванов В. М., Хотунцев Л. Л. И др. 30.11.75. Б. И. №15. 1982.
48. А. с. 75312 (СССР). Дисковый диспергатор. Хотунцев Л. Л., Пушкин В. С. Б. И. № 16, 1947.
49. Американская техника и промышленность. Зайцев А. П. № 11. 1944, с. 276-280.
50. Савин Н. Г. Интенсификация приготовления котельного эмульсионного водомазутного топлива методом кавитации в ротационном реакторе: дис. ... канд. техн. наук. 05.17.07 / Савин Никита Георгиевич. – Москва, 1997. - 142 с.
51. Удешевление очистки водномаслянных эмульсий. // Mash/.-Angal. +Verfahr. 1994. № 12, с 14.

52. Баранова, М. П. Физико-химические основы получения топливных водоугольных суспензий / М. П. Баранова, В. А. Кулагин. – Красноярск. : ИПК СФУ, 2011. – 160 с.

53. Баранова М. П. Технологии получения и использования топливных водоугольных суспензий из углей различной степени метаморфизма: диссертация доктора технических наук, 16.04.2014/ Баранова Марина Петровна – Москва, 2014, 274 с.

54. Зайденварг, В. Е. Производство и использование водоугольного топлива / В. Е. Зайденварг, К. Н. Трубецкой, В. И. Мурко и др. – М.: Академия горных наук, 2001. – 174 с.

55. Делягин, Г. Н. Совершенствование водоугольного топлива и перспектива его применения / Г. Н. Делягин, В. В. Корнилов, Ю. Д. Кузнецов, Ю. А. Чернегов // Прил. к журналу «Экономика топливно-энергетического комплекса России». М.: ВНИИОЭНГ. 1993. – 31 с.

56. Морозов, А. Г., ВУТ в теплоэнергетике/ А.Г. Морозов, С. И. Мосин, В. И. Мурко // Энергия: экономика, техника, экология. – 2007. – № 4. – С.10–12.

57. Морозов, А. Г., Российский опыт внедрения промышленной технологии производства водоугольного топлива / А. Г. Морозов, С. И. Мосин, Г. Н. Делягин // Новости Теплоснабжения. –2008. –№9. – С. 5–8.

58. Ходаков, Г. С. К физико-химической механике диспергирования твердых тел/ Г. С. Ходаков // В сб. Физико-химическая механика дисперсных структур. – М. : Наука, 1966. – С.17–28.

59. Хямяляйнен, В. А. Физические процессы в нетрадиционных геотехнологиях/ В. А. Хямяляйнен, В. И. Мурко, А. Н. Заостровский// Кузбассвуиздат. – Кемерово. – 2010. – 180с.

60. Абдо Халед М. А. Получение эмульсий типа вода/мазут и закономерности изменения их свойств с изменением состава: дисс. канд.техн. наук: 24.04.07, Москва, 2007, 136 с.

61. Кафаров В. В., Бабанов Б. М. / прибор для определения дисперсности. / Коллоид. Ж., 1958, №7.

62. Савин Н. Г. Гюльмалиев А. М., Головин Г. С./ Энергетические и экологические характеристики топлив на основе водомазутной эмульсии. / Тез.докл. на VII конф. по химии и технологии твердого топлива России и стран СНГ, Звенигород, 1996, 186-187 с.
63. Колесников И. М. Структура и физико-химические свойства растворов углеводородов. – М.: МИНГ им И. М. Губкина, 1990, 172 с.
64. Ходаков, Г. С. Суспензионное угольное топливо (современный этап исследований, технологий и промышленной реализации) / Г. С. Ходаков // Изв. Акад. Наук. Энергетика – 2000. – №2. – С. 104–119.
65. Корочкин, Г. К. Сырьевая база для приготовления высококонцентрированных водоугольных суспензий применительно к углепроводу Белово-Новосибирск / Г. К. Корочкин, В. И. Мурко, В. А. Своров и др. // Химия твердого топлива. – 2000. – №3. – С. 83–89.
66. Детков, С. П. Актуальность переработки Канско-Ачинских углей на месте добычи / С. П. Детков, А. И. Борзов, Н. В. Гончаров, В. А. Маврин // Уголь. – 2003. – №7. – С. 47–49.
67. Ребиндер, П. А. Физико-химическая механика дисперсных структур. / П. А. Ребиндер – М.: Наука, – 1966.– С. 3–46.
68. Самойлик, В. Г. Влияние состава минеральных примесей на реологические свойства водоугольных суспензий / В. Г. Самойлик, А. Т. Елишевич, А. С. Макаров // Химия твердого топлива. – 1990. – №5. – С. 76–81.
69. Святец, И. Е. Бурые угли как технологическое сырье / И. Е. Святец, А. А. Агроскин. – М. : Недра, 1976. – 223 с.
70. Коробецкий, И. А. Генезис и свойства минеральных компонентов углей / И. А. Коробецкий, М. Я. Шпирт – Новосибирск.: «Наука». 1988. – 227 с.
71. Оказание технической помощи в отработке технологии приготовления ВВУС с получением суспензии проектного качества на опытно-промышленном углепроводе "Белово-Новосибирск": Отчет по договору 04–91 НПО "Экотехника" – Новокузнецк : 1991.– 47 с.

72. Watanabe, S. Effekt of several factors on high concentrated coal-water slurry reological properties / S. Watanabe, K. Katabe // Symp. OnCoalSlurryCombation.Florida. – 1984. – P. 467–478.

73. Анализ состава поставляемых на комплекс приготовления угля и воды, результатов работы технологического оборудования и рекомендации по режимам работы оборудования в зависимости от характеристик угля и воды : Отчет о НИР / № 90.240.25 (ВНИИПИГидротрубопровод); Рук. Делягин Г. Н. – Москва : 1990. – 92 с.

74. Гранулирование дисперсных материалов в жидких средах / С.А. Бабенко, О.К. Семакина и др. – Томск: Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2003. – 346 с.

75. Мануковский А.Б. Развитие углепроводного транспорта в зарубежных странах // Уголь. – 1988. – № 2. – С. 51–54.

76. Обоснование направлений развития пылеугольных ТЭЦ с новыми ресурсосберегающими технологиями / В.Г. Томилов, П.А. Щинников, Г.В. Ноздренко и др. – Новосибирск: Наука, 2000. – 152 с.

77. Петров В.А., Андреев Е.Е., Биленко Л.Ф. Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых. – М.: Недра, 1990. – С. 1–185.

78. Осипов П.Е. Гидравлика, гидравлические машины и гидропривод: учеб.пособие. – М.: Лесн. пром-сть, 1981. – 424 с.

79. Иванов В. М. Топливные эмульсии. - М.: Изд-во АН СССР.- 1962г.

80. Геллер С.В. Приготовление водомазутных эмульсий посредствомволновойдиспергации // Журнал "Новости теплоснабжения" (Москва). - 2010, № 4 (апрель), с21-23.

81. Корягин В.А. Сжигание водотопливных эмульсий и снижение вредных выбросов. -СПб.: Недра, 1995.

82. Корягин В.А., Шевелев К.В., Батуев С.П. Исследование содержания вредных веществв продуктах сгорания водотопливных эмульсий //Промышленная энергетика. -1988. №4.- С. 45-48.



83. Спейшер В.А., Горбаненко А.Д. Повышение эффективности использования газа имазута в энергетических установках.- М.: Наука.- 1991.
84. Доброхотов В. И. Программа «Экологически чистая энергетика» / В. И. Доброхотов// Теплоэнергетика. – 1992, № 8. – 4-9 с.
85. Мурко В. И. Влияние реагентов пластификаторов на реологические свойства водоугольного топлива /Мурко В. И.// Химия твердого топлива. – 2001, № 2 – 62-72с.
86. Делягин, В.Н., Иванов Н.М., Мурко, В.И., Ревякин,Е.Л.,2013. Использование водоугольного топлива в энергообеспечении АПК. – М.: ФГБНУ «Росинформагротех», Россия. – 92 С.
87. Мурко В.И., Делягин В.Н., Иванов Н.М., Батищев В.Я., Бочаров В.И., Щеглов И.П., Федяев В.И., Карпенко В.И. Использование водоугольного топлива в тепловых процессах АПК. Ж.: Ползуновский вестник № 2/1 2011, -с. 239-242.
88. Мурко В.И., Гидротранспортные топливно-энергетические комплексы. Российско-кыргызское научно-техническое сотрудничество в области теплоэнергетики / В.И. Мурко, А.К. Джундубаев, М.П. Баранова, А.И. Бийбосунов, В.А. Кулагин// Красноярск: Сиб. федер. ун-т. 2015. 250 с.
89. Murko,V.I.Environmentallycleantechnologyoffinewastecoalutilization / V.I. Murko, V.I. Fedyaev, H.L. Aynetdinov, M.P. Baranova// The 17th International Coal Preparation Congress. –Turkey. – 2013. – P. 679–682.
90. Мурко, В.И. Диверсификация источников энергии в сельском хозяйстве Сибири/В.И. Мурко, В.Н. Делягин, М.П. Баранова, С.Н. Шахматов// Вестник КрасГАУ. – 2015. – № 11. – С. 103–109.